

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-109631

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08K 5/00

C08L 25/18

H01L 21/027

(21)Application number : 09-272803

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

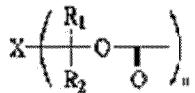
(22)Date of filing : 06.10.1997

(72)Inventor : KODAMA KUNIHIKO

(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive compsn. which enhances the resolution of a fine pattern, suppresses reduction in the film thickness of an unexposed part and without accompanying reduction insensitivity by using a resin having a specified partial structure which is decomposed by an acid as a constituent component of the photosensitive compsn.



SOLUTION: A photosensitive compsn. contains a compd. which generates an acid by irradiating active light beams or radiation and an acid decomposable resin in which a polymer principal chain is crosslinked with acid decomposable groups represented by formula, wherein R1 and R2 are each a linear, branched or cyclic alkyl group, optionally subst. an aralkyl group or optionally subst. on aryl group, two or more of R1 and R2 may combine to form a monocycle or polycycle, X is a single bond, optionally subst. an arylene group, optionally subst. a linear, branched or cyclic alkylene group which may contain a heteroatom, optionally subst. a linear, branched or cyclic alkenylene group which may contain a heteroatom or the like and (n) is 2 or 3.

optionally subst. a linear, branched or cyclic alkylene group which may contain a heteroatom, optionally subst. a linear, branched or cyclic alkenylene group which may contain a heteroatom or the like and (n) is 2 or 3.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

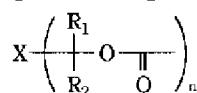
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 - 2.**** shows the word which can not be translated.
 - 3.In the drawings, any words are not translated.
-

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A compound which generates acid by the exposure of active light or radiation, and a formula of (B) following [I] A positive type photosensitive composition containing acidolysis nature resin in which the bridge is constructed over polymer backbone with an acidolysis nature group shown. A formula [I]

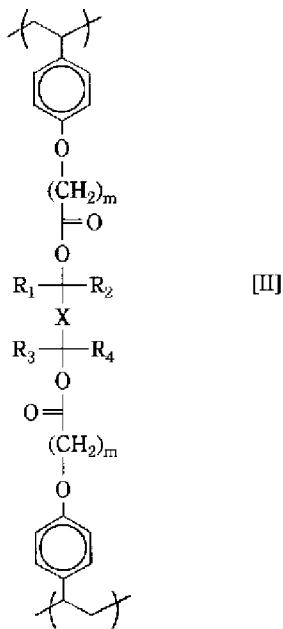
[Formula 1]



Among a formula, R_1 and R_2 may be the same, or may differ from each other, and show a straight chain, branching, an annular alkyl group, the aralkyl group that may be replaced, and the aryl group which may be replaced. Two or more of R_1 and R_2 may join together, and a monocycle or many rings may be formed. X — a single bond and the allylene group which may be replaced — it having replaced and, the straight chain which may contain the hetero atom, branching, and an annular alkylene group — it having replaced and, The straight chain which may contain the hetero atom, branching, an annular alkenylene group, alkynylene group, the aralkylene group that may be replaced, or the divalent or trivalent organic group which may also contain two or more sorts among these is shown. n shows 2 or 3.

[Claim 2] Acidolysis nature resin is a following formula. [II] The photosensitive composition according to claim 1 being resin containing a structural unit shown.

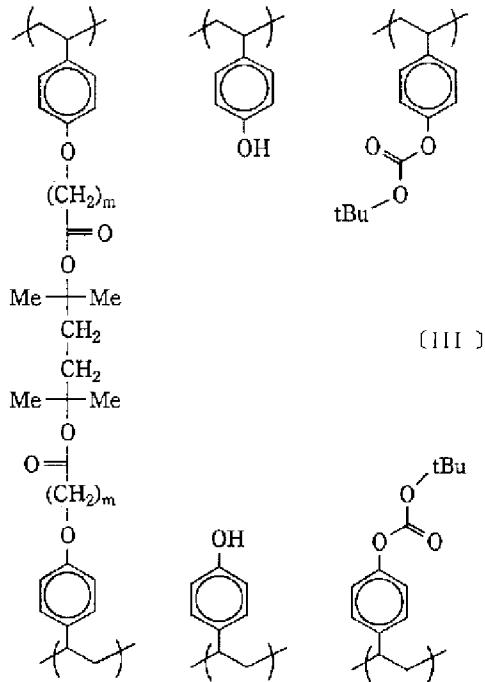
[Formula 2]



m is 0 or 1 among a formula, and R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are formulas. [I] It is synonymous with R_1 and R_2 which can be set, and X is a formula. [I] It is synonymous with X which can be set.

[Claim 3] Acidolysis nature resin is a following formula. [III] The photosensitive composition according to claim 1 or 2 being resin containing all structural units shown.

[Formula 3]



Among a formula, as for m , it may replace and 0 or 1, and A show a hydrogen atom, an acyl group, an acyloxy group, the straight chain that may contain the hetero atom, branching, an annular alkyl group, an alkoxy group, and an acidolysis nature group. Two or more sorts of acidolysis groups of ***** are good. R_1 ,

R_2 , R_3 , and R_4 are formulas. [I] It is synonymous with R_1 and R_2 which can be set, and X is a formula. [I] It is synonymous with X which can be set.

[Claim 4]The photosensitive composition containing the with a molecular weight of 3000 or less low molecule acidolysis nature lysis inhibition compound which has a basis which may be decomposed with acid and to which solubility in inside of an alkali developing solution increases by operation of acid according to claim 1 to 3.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a photosensitive composition.

It is related with the chemical amplification type positive resist composition especially used for manufacture of a semiconductor circuit element, the mask for integrated circuit manufacture, a printed wired board, and a liquid crystal display panel, and other micro photofabrication processes.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a positive type photoresist composition, the constituent which generally contains alkalis soluble resin and the naphthoquinonediazide compound as a sensitization thing has been used from the former. "Novolac type phenol resin / naphthoquinonediazide substituted compound" For example, U.S. Pat. No. 3,666,473, To U.S. Pat. No. 4,115,128, U.S. Pat. No. 4,173,470, etc. As most typical constituent. The example of combination of "the novolak resin / trihydroxy benzophenone 1,2-naphthoquinonediazide sulfonic ester" which comprises cresol formaldehyde Thompson "introduction two micro lithography." (L. F.Thompson "Introduction to Microlithography") It is indicated (ACS publication, No.2, No. 19, p112-121). As for such positive type photoresist that comprises novolak resin and a quinone diazide compound fundamentally, novolak resin gives high tolerance to plasma etching, and the naphthoquinonediazide compound is acting as a lysis inhibition agent.

If naphthoquinonediazide receives an optical exposure, it will produce carboxylic acid, will lose lysis inhibition ability, and it has the characteristic of raising the alkali solubility of novolak resin.

[0003]From this viewpoint, much positive type photoresist containing novolak resin and a

naphthoquinonediazide system sensitization thing was developed and put in practical use, and has so far stored sufficient result in line width processing up to 0.8 micrometer – about 2 micrometers. However, the integrated circuit is raising the degree of location increasingly, and processing of a super-minute pattern which comprises the line width below a half micron in manufacture of semiconductor substrates, such as very large scale integration, has come to be needed. In order to attain this required resolution, the using wavelength of the exposure device used for photo lithography is short-wave-sized increasingly, and by the time far ultraviolet light and excimer laser beams (XeCl, KrF, ArF, etc.) are examined, now, it will become. If the resist which comprises conventional novolac and naphthoquinonediazide compound is used for the pattern formation of the lithography using far ultraviolet light or an excimer laser beam, Since the absorption in the far ultraviolet region of novolac and naphthoquinonediazide is strong, light becomes difficult to reach to a resist pars basilaris ossis occipitalis, and only the pattern which attached the taper with low sensitivity is obtained.

[0004]One of the means to solve this problem is the chemical amplification system resist composition indicated to U.S. Pat. No. 4,491,628, European patent No. 249,139, etc. A chemical amplification system positive resist composition is a pattern formation material which makes an exposure part generate acid by the exposure of radiation, such as far ultraviolet light, changes the solubility over the developing solution of the irradiation part of active radiation, and a non-irradiation part, and makes a pattern form on a substrate by the reaction which makes this acid a catalyst.

[0005]The combination of the compound which generates acid by a photolysis as this example, and acetal or O, and N-acetal compound (JP,48-89003,A), Ortho ester or combination with an amide acetal compound (JP,51-120714,A), Combination with the polymer which has an acetal or a ketal group in a main chain (JP,53-133429,A), Combination with an enal ether compound (JP,55-12995,A), Combination with N-acyl imino carbonate compound compound (JP,55-126236,A), Combination with the polymer which has an ortho ester group in a main chain (JP,56-17345,A), Combination (JP,60-3625,A) with the 3rd class alkyl ester compound, combination (JP,60-10247,A) with a silyl ester compound, combination (JP,60-37549,A, JP,60-121446,A) with a silyl ether compound, etc. can be mentioned. These show high photosensitivity, in order that a quantum yield may exceed 1 theoretically.

[0006]Similarly, although it is stable under room temperature temporality, By heating under acid existence, decompose and as a system which carries out alkali solubilization, For example, JP,59-45439,A, JP,60-3625,A, JP,62-229242,A, JP,63-27829,A, JP,63-36240,A, JP,63-250642,A, Polym.Eng.Sce., 23 volumes, 1012 page (1983);ACS.Sym.242 volume, 11 pages (1984); Semiconductor World 1987, The November item, 91 page;Macromolecules, 21 volumes, 1475 pages (1988); The compound which generates acid by exposure indicated to SPIE, 920 volumes, 42 pages (1988), etc., Ester of the 3rd class or the 2nd class carbon (for example, t-butyl, 2-cyclohexenyl) or a combination system with a carbonic ester compound is mentioned. These systems also have high sensitivity and absorption in a Deep-UV range can serve as a system effective in the aforementioned light source short wavelength formation from a small thing compared with naphthoquinonediazide / novolak resin system.

[0007]The compound to which the above-mentioned positive type chemical amplification resist generates acid by alkalis soluble resin and radiation exposure (photo-oxide generating agent), and -- the reaction of three component systems which have a basis (it is called an acidolysis nature group) decomposed with acid,

and comprise the lysis inhibition compound to alkalis soluble resin, and acid decomposes -- alkali -- it can divide roughly into the two-component system which consists of resin which has a basis which becomes meltable, and a photo-oxide generating agent. In the positive type chemical amplification resist of these two-component systems or three component systems, acid from a photo-oxide generating agent is made to intervene by exposure, negatives are developed after heat treatment, and a resist pattern is obtained.

[0008] Although it is in this invention improving the fault of the above-mentioned chemical amplification type resist, and raising performance in use, Anyway, the fundamental requirements for a chemical amplification system positive resist are that lysis inhibition ability is lost and a dissolution rate increases, when solubility is fully prevented and acid exists as a result of having received exposure, unless exposure is received. If this requirement is satisfied, though natural, the difference of both dissolution rate will increase and improvement in resolution, prevention of the dissolution loss (film decrease) of an unexposed portion, and highly precise-ization of pattern shape will be attained.

Resin which makes t-butoxy group an acid labile group about the resin which has a basis which decomposes by a reaction with the above-mentioned acid, and serves as alkali solubility from this viewpoint (D. A. Conlon others) Macromolecules, 22 volumes, and 509 pages (1989). Resin which makes a TERORA hydropyranyl ether group an acid labile group (wood others) ACS Polymer Material Science and Engineering, 61 volumes, and 417 pages (1989). The resin which makes a trimethylsilyl ether group an acid labile group (five volumes, J. Photopolymer Science and Technology, 79page (1992) besides Murata), Although much researches and applications, such as resin (SPIE, No. 2483, Proceedings, 61page (1995) besides Horibe) made into a carboxylate acid labile group, have been performed, In the actual condition, the difference of the dissolution rate of an exposure part and an unexposed part cannot say that it is still more enough, but much more improvement is desired.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention increases a difference, its resolution of a minute pattern improves the dissolution rate of the portion which does not receive exposure, and the exposed portion by it, and there is little film decrease of an unexposed part and it is providing a photosensitive composition without the fall of sensitivity moreover.

[0010]

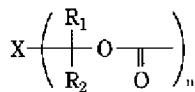
[Means for Solving the Problem] As a result of examining a solving means of an aforementioned problem wholeheartedly, by using resin which has a specific substructure decomposed with acid as a constituent of a photosensitive composition, high resolving power is given to a photosensitive composition, and this invention persons find out that the above-mentioned technical problem is solvable, and came to attain this invention. That is, this invention is the following composition.

[0011] 1.(A) Compound which generates acid by exposure of active light or radiation, and formula of (B) following [I] A positive type photosensitive composition containing acidolysis nature resin in which the bridge is constructed over polymer backbone with an acidolysis nature group shown.

Formula[I]

[0012]

[Formula 4]



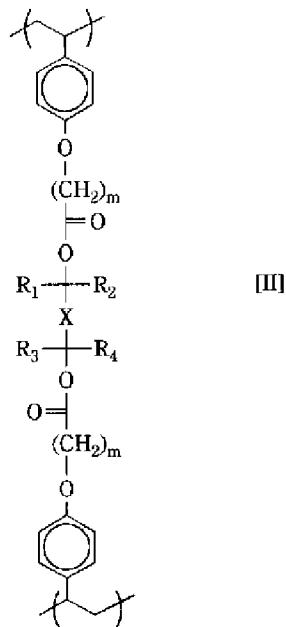
[0013] Among a formula, R_1 and R_2 may be the same, or may differ from each other, and show a straight chain, branching, an annular alkyl group, the aralkyl group that may be replaced, and the aryl group which may be replaced. Two or more of R_1 and R_2 may join together, and a monocycle or many rings may be formed. X — a single bond and the allylene group which may be replaced — it having replaced and, the straight chain which may contain the hetero atom, branching, and an annular alkylene group — it having replaced and, The straight chain which may contain the hetero atom, branching, an annular alkenylene group, alkynylene group, the aralkylene group that may be replaced, or the divalent or trivalent organic group which may also contain two or more sorts among these is shown. n shows 2 or 3.

2. Acidolysis nature resin is a following formula. [II] A photosensitive composition given in the above 1 being resin containing a structural unit shown.

Formula[II]

[0014]

[Formula 5]



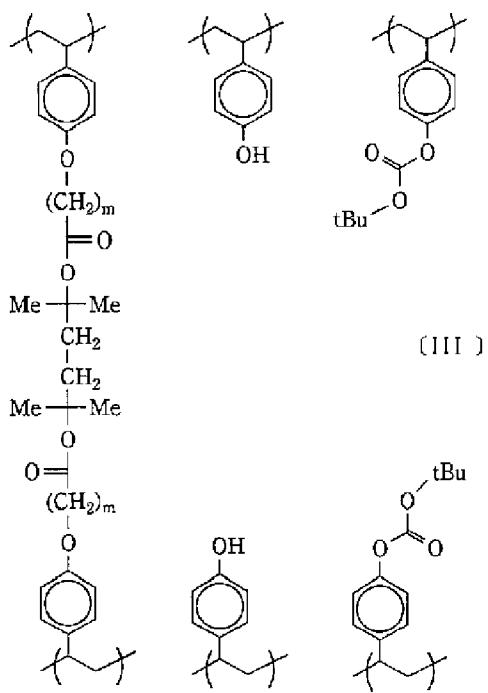
[0015] m is 0 or 1 among a formula, and R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are formulas. [I] It is synonymous with R_1 and R_2 which can be set, and X is a formula. [I] It is synonymous with X which can be set.

[0016]3. Acidolysis nature resin is a following formula. [III] A photosensitive composition the above 1 being resin containing the structural unit shown with each structural formula, or given in 2.

Formula[III]

[0017]

[Formula 6]



(III)

[0018] As for 0 or 1, and A, m shows among a formula a hydrogen atom, an acyl group, an acyloxy group, the straight chain that may replace and may contain the hetero atom, branching, an annular alkyl group, an alkoxy group, and an acidolysis nature group. Two or more sorts of acidolysis groups of ***** are good. R₁, R₂, R₃, and R₄ are formulas. [I] It is synonymous with R₁ and R₂ which can be set, and X is a formula. [I] It is synonymous with X which can be set.

[0019] 4. Photosensitive composition given in the above 1–3 containing with a molecular weight of 3000 or less low molecule acidolysis nature lysis inhibition compound which has basis which may be decomposed with acid and to which solubility in inside of alkali developing solution increases by operation of acid.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, each constituent compound used for a photosensitive composition is explained to this invention in detail.

[0021] [I] Polymer backbone is a formula. [I] Explain the crosslinking group of acidolysis nature resin **** of this invention over which the bridge is constructed with the acidolysis group shown, and the acidolysis nature which is the features of resin of this invention. Formula [I] Set and as an alkyl group of R₁ and R₂, The straight chain of 1–8 carbon numbers of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, t-butyl group, a pentyl group, a cyclopentylic group, a hexyl group, a cyclohexyl group, an octyl group, etc., branching, or an annular thing is raised. As an aralkyl group which may be replaced, number of carbon atoms 7–9 piece things, such as benzyl and a phenethyl group, are mentioned. As an aryl group which may be replaced, they are a phenyl group, an anthracenyl group, a naphthyl group, etc. The aralkyl group of R₁ and R₂, an aryl group, X allylene groups, As a desirable substituent of an aralkylene group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, the Jolo Mill group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen group, an aryl group, and an alkoxy carbonyl group are mentioned.

[0022] As an alkylene group of X, the thing of straight chains, such as ethylene, 1, 4-butylene group, 1, and 4-cyclohexylene group, branching, or the annular carbon numbers 1–10 is mentioned. As the straight chain which may replace and may contain the hetero atom, branching, and an annular alkenylene group, As alkynylene group, such as an ethynylene group, 1, 4–butenylene group, and a cyclohexenylene group, An ethynylene group, a pro PINIREN group, etc. are mentioned and as a desirable substituent of those alkylene groups, an alkenylene group, and alkynylene group, An alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a HORIMIRU group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. X is a phenylene group and a naphthylene group as an example in the case of the allylene group which may be replaced. As an aralkylene group which may be replaced, phenylmethylene group, 2, and 2–phenethylene group etc. are mentioned, respectively.

[0023] As an example of each of above-mentioned substituents, an alkyl group and an alkoxy group, A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n–butyl group, i–butyl group, t–butyl group, a pentyl group, a cyclopentylic group, a hexyl group, The straight chain of 1–8 carbon numbers of a cyclohexyl group, an adamantyl group, an octyl group, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, t–butoxy group, i–butoxy group, t–octyloxy group, etc., branching, or an annular thing is raised. An acetyl group, a propionyl group, benzoyl, etc. are mentioned as an acyl group. As an acylamino group, an acetylamino group, a propionylamino group, a benzoylamino group, etc. are mentioned. The benzenesulphonyl amino group which is not replaced [substitution like sulfonylamino groups of the carbon numbers 1–4, such as a methanesulfonylamino group and an ethane sulfonylamino group, and p–toluenesulfonyl amino group as a sulfonylamino group or] may be mentioned. As an aryl group, a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, etc. are mentioned. As an alkoxycarbonyl group, alkoxycarbonyl groups of the carbon numbers 1–8, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group, are mentioned. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms can be mentioned. Both R₁, and Rboth [one side or] may form alicyclics, such as an adamantyl group and a cyclohexyl group, or condensation alicyclic groups with X.

[0024] Resin of this invention is a formula. [II] It is preferred to have a shown substructure. Formula[II] And a formula [III] The concrete contents of each basis which set and are expressed with R₁, R₂, R₃, R₄, and X are the above-mentioned formulas. [I] It is the same as what was described by R₁, R₂, and explanation of X. FormulaA [III] Acyl groups, such as a hydrogen atom, an acetyl group, a propionyl group, and benzoyl, Acyloxy groups, such as a propionyloxy group and a benzyloxy group, the straight chain which may replace and may contain the hetero atom, branching, an annular alkyl group, an alkoxy group, and an acidolysis nature group are shown, and two or more sorts of acidolysis groups of ***** are good. As an example of the straight chain which may replace and may contain the hetero atom, branching, an annular alkyl group, and an alkoxy group, A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n–butyl group, i–butyl group, t–butyl group, a pentyl group, a cyclopentylic group, a hexyl group, The straight chain of 1–8 carbon numbers of a cyclohexyl group, an adamantyl group, an octyl group, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, t–butoxy group, i–butoxy group, t–octyloxy group, etc., branching, or an annular thing is raised. the case where A is an acidolysis nature group -- the concrete contents -- after -- " [III]It is the same as the acidolysis nature group explained by the paragraph of the resin which has an acidolysis nature group of others which can be used together with the resin which has an acidolysis nature crosslinking group

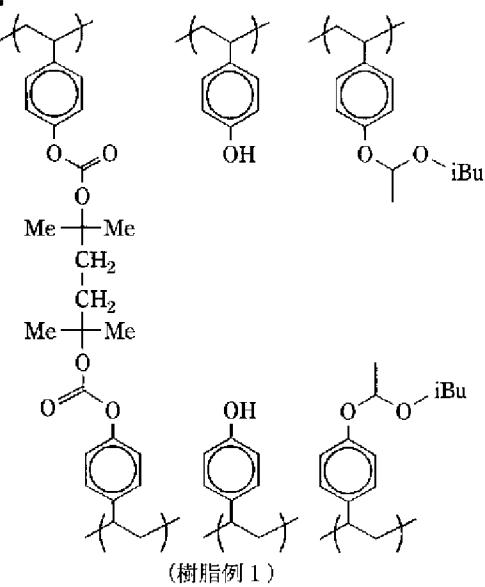
of this invention."

[0025]The resin which forms the main chain in resin of this invention is resin containing an alkali solubility group. As an alkali solubility group, a hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, an amide group, Although a sulfonamide group, an imido group, a sulfonimide group, an N-hydroxy imido group, N-hydroxy amide group, a hydroxy carbonyl group, a hydroxy sulfonyl group, etc. are raised, it is not limited to these. Two or more sorts of these alkali solubility group may be contained. As for the resin which forms a main chain, it is preferred that all or some of the alkali solubility group is protected by the acidolysis nature group. The deprotection of an acidolysis group happens simultaneously with cutting of the bridge construction part by the acid by which it was generated by this in the exposure part, and the dissolution rate difference over the developing solution of an exposure part and an unexposed part can be enlarged more.

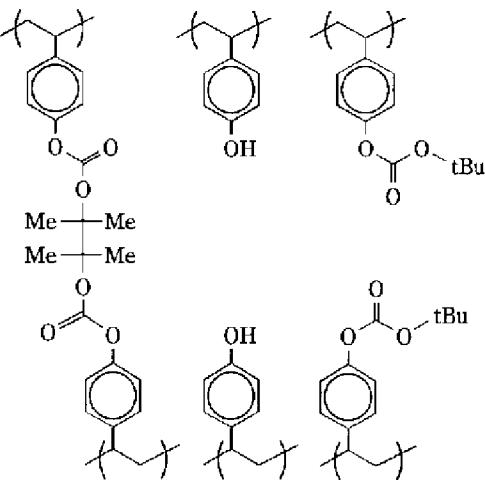
[0026]The percentage over the alkali solubility group of the desirable acidolysis group of the resin (resin before a bridge is constructed) which forms a main chain is 5 to 60% still more preferably 1 to 80%. As a desirable acidolysis group, an acetal group, a ketal group, the 3rd class alkyloxy carbonyl group, The 3rd class alkyl ether group, the 3rd class aralkyloxy carbonyl group, the 3rd class alkyl ester group, Although the 3rd class aralkyl ester group, a silyl ether group, a benzyl ether derivative, a tetrahydrofuranyl ether group, a tetrahydropyranyl ether group, an enal ether group, an enal ester group, etc. are raised, it is not limited to these. In weight average molecular weight, the desirable molecular weights of the resin (resin before a bridge is constructed) which forms a main chain are 1000–100000, and are 3000–50000 more preferably. In weight average molecular weight, the desirable molecular weight of resin (resin over which the bridge was constructed) of this invention is 5000 to 300000, and are 10000–200000 more preferably. The desirable introduction rate of the acidolysis nature crosslinking group in resin of this invention is 0.1 to 30% on an average to the number of monomeric units of the resin which forms a main chain, and is 1 to 10% still more preferably 0.5 to 20% more preferably. When resin of this invention may also include structural units other than the above and it contains, in a monomer ratio, the quantity is 30% or less of resin, and is 10% or less preferably. Although the example of resin of having a crosslinking group of the acidolysis nature used for this invention is shown below, the contents of this invention are not limited to these. In the example of the following resin, the ratio of each repeated structure unit can be freely changed by the above-mentioned composition ratio.

[0027]

[Formula 7]



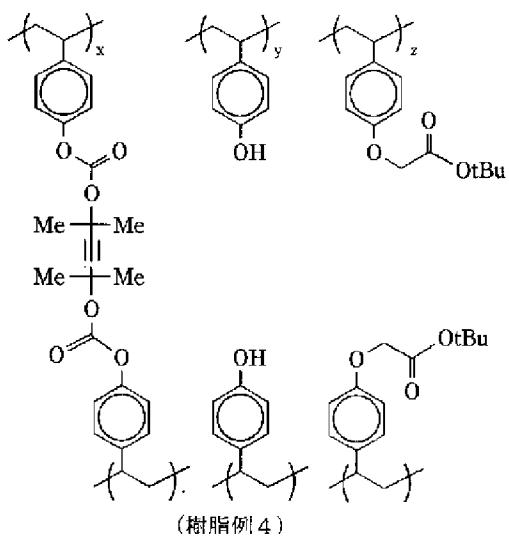
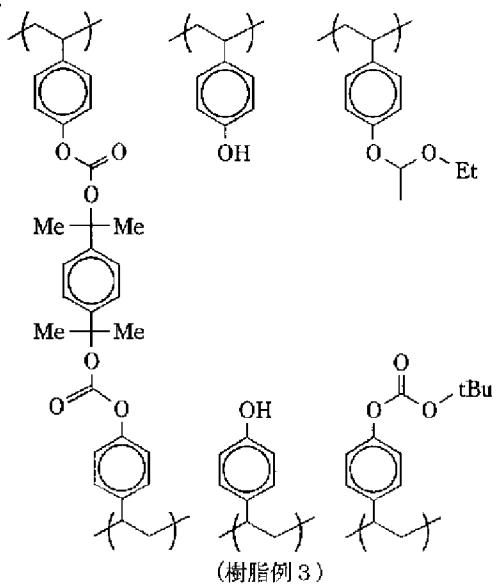
(樹脂例 1)



(樹脂例 2)

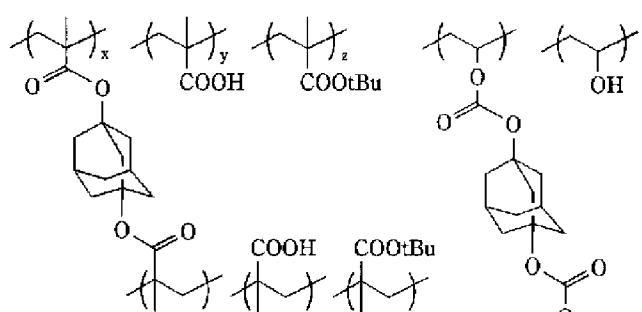
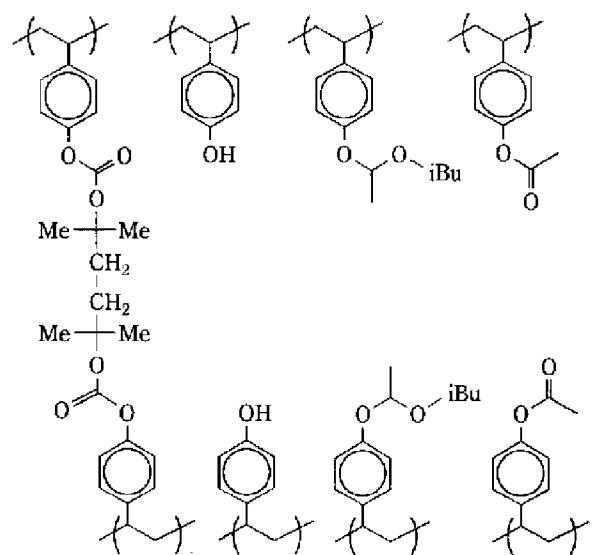
[0028]

[Formula 8]



[0029]

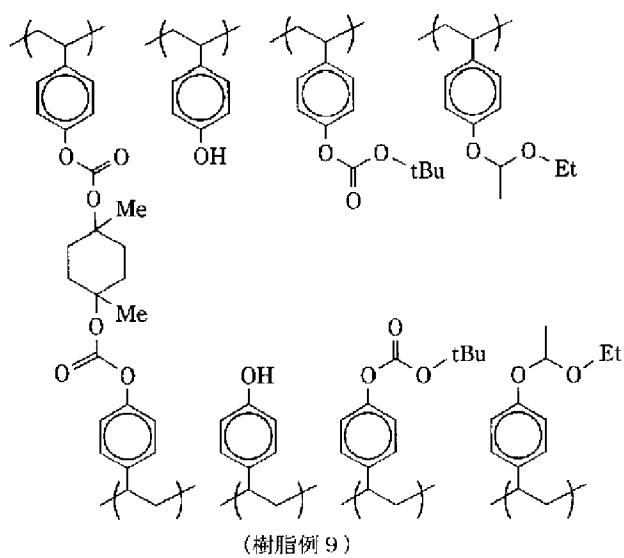
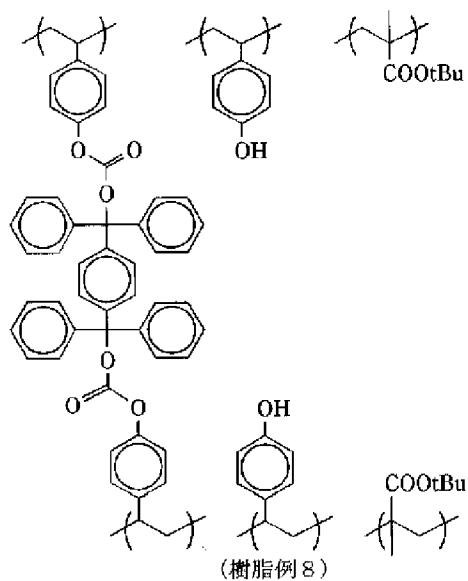
[Formula 9]



(樹脂例 7)

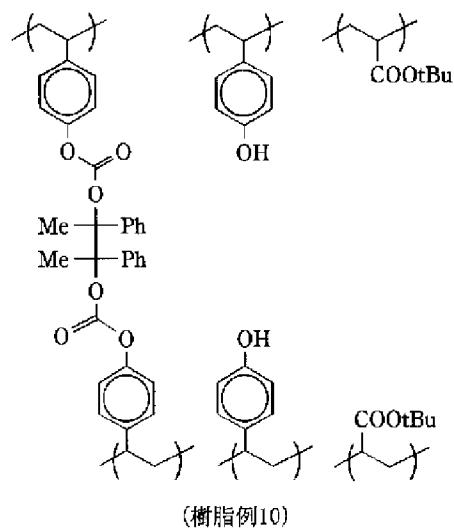
[0030]

[Formula 10]



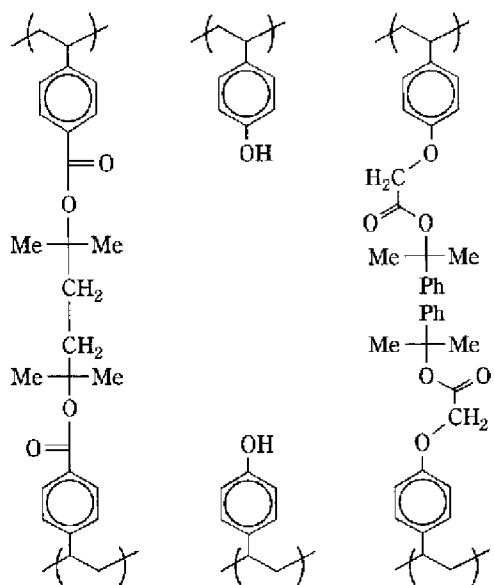
[0031]

[Formula 11]



[0032]

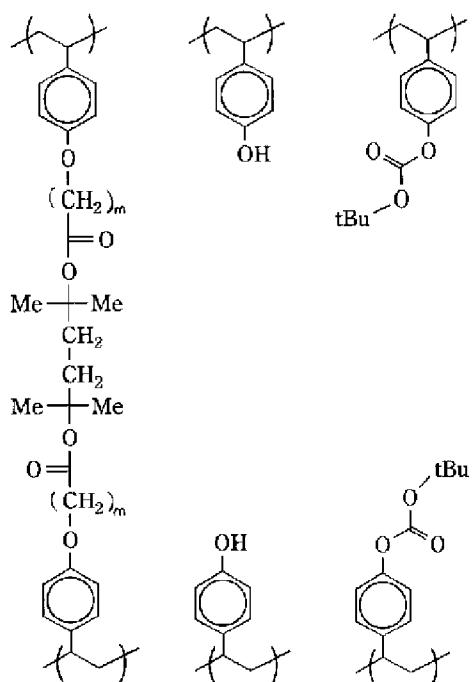
[Formula 12]



(樹脂例11)

[0033]

[Formula 13]



(樹脂例12)

[0034] In the above-mentioned example, Me shows a methyl group, Et shows an ethyl group, and, as for Ph,

a phenyl group and a t-Bu basis show i-butyl group, as for t-butyl group and an i-Bu basis. *****. The formula used for this invention [II] One sort or two sorts or more may be used together and used for the compound expressed.

[0035]Explanation of resin which has an acidolysis group of this invention as a crosslinking group is finished above, and an ingredient of others which may be added to a photosensitive composition of a photo-oxide generating agent and this invention which are next another constituent of this invention is explained one by one.

[0036][II]In compound this invention which generates acid by operation of active light or radiation, a compound (it is henceforth called a photo-oxide generating agent) which generates acid by operation of active light or radiation used combining resin which has a basis decomposed with the above-mentioned acid is described.

[0037]As a photo-oxide generating agent applied to this invention, a photoinitiator of optical cationic polymerization, Compounds which generate acid by a publicly known light currently used for a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or micro resist, and those mixtures can be used choosing them suitably.

[0038]For example, S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18,387 (1974), T.S. Diazonium salt given in Bal etal, Polymer, 21,423 (1980), etc., U.S. Pat. No. 4,069,055 and said 4,069,056 No. -- said -- Re No. 27,992, Ammonium salt given in Japanese Patent Application No. No. 140,140 [three to] etc., D.C.Necker etal, Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S. Wen etal, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), Phosphonium salt given in U.S. Pat. No. 4,069,055, the 4,069,056 No., etc., J. V.Crivello etal, Macromolecules, 10 (6), Iodonium salt given in 1307 (1977), Chem.&Eng.News, Nov.28, p31 (1988), European patent No. 104,143, U.S. Pat. No. 339,049, 410,201, JP,2-150,848,A, JP,2-296,514,A, etc., J. V.Crivello etal, Polymer J.17, 73 (1985), J. V.Crivello etal.J.Org.Chem., 43, 3055 (1978), W.R. Watt etal, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, 1789 (1984), J. V.Crivello etal, Polymer Bull., 14,279 (1985), J. V.Crivello etal, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981), J.V.Crivello etal, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 17, 2877 (1979), The 370,693rd item of an European patent, said 3,902,114 No., said 233,567 No., Said 297,443 No., said 297,442 No., U.S. Pat. No. 4,933,377, Sulfonium salt given in said 161,811 No., said 410,201 No., said 339,049 No., said 4,760,013 No., said 4,734,444 No., the 2,833,827 item, the Germany patent No. 2,904,626, said 3,604,580 No., the 3,604,581 No., etc., J. V.Crivello etal, Macromolecules, 10 (6), A seleno NIUMU salt given in 1307 (1977), J.V.Crivello etal, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 17-1047 (1979), etc., C.S. Onium salt, such as arsonium salt given in Wen etal, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), etc., U.S. Pat. No. 3,905,815, JP,46-4605,B, JP,48-36281,A, JP,55-32070,A, JP,60-239736,A, JP,61-169835,A, JP,61-169837,A, JP,62-58241,A, JP,62-212401,A, An organic halogenated compound given in JP,63-70243,A, JP,63-298339,A, etc., K. Meier etal, J.Rad.Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P.Gill etal, Inorg.Chem., 19 and 3007 (1980), D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19 (12), 377 (1896), An organic metal/organic halogenated compound given in JP,2-161445,A etc., S. Hayase etal, J.Polymer Sci., 25,753 (1987),E. Reichmanis etal, J.Pholymer Sci., Polymer Chem.Ed., 23, 1 (1985),Q.Q. Zhu etal, J.Photochem., 36, 85, 39,317 (1987),B. Amit etal, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973),D.H.R. Barton etal, J.Chem Soc., 3571 (1965),P.M. Collins etal, J.Chem.SoC., Perkin I, 1695 (1975),M. Rudinsteine etal, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J.W.Walker etal,J.Am.Chem.Soc., 110 and 7170 (1988), S.C.Busman etal, J.Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985),H.M.

Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), P.M. Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 532 (1972), S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130 (6), F.M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), European patent 0290th and No. 750 -- said -- No. 046 or 083 -- said -- No. 156 or 535, Said 271,851 No., the 0,388,343 item, U.S. Pat. No. 3,901,710, A photo-oxide generating agent which has o-nitrobenzyl type protective group of a statement in said 4,181,531 No., JP,60-198538,A, JP,53-133022,A, etc., M. Tunooka et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8), G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13 (4), W.J. Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3), European patent 0199th, No. 672, and said 84515 No. -- said -- No. 199 or 672, said -- No. 044 or 115 -- said -- No. 0101 or 122 and U.S. Pat. No. 618,564. Said 4,371,605 No., said 4,431,774 No., JP,64-18143,A, A disulfon compound of a statement can be mentioned to a compound which carries out a photolysis and generates sulfonic acid, JP,61-166544,A, etc. which are represented by imino sulfonate given in JP,2-245756,A, Japanese Patent Application No. No. 140109 [three to], etc.

[0039]A basis which generates acid by such lights or a compound which introduced a compound into a main chain or a side chain of polymer, For example, M.E.Woodhouse etal, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586 (1982), S.P. Pappas etal, J.Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986), S.Kondoetal, Makromol.Chem., Rapid Commun., 9,625 (1988), Y. Yamadaetal, Makromol.Chem., and 152,153,163 (1972), J. V.Crivello etal, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., and 17 and 3845 (1979), U.S. Pat. No. 3,849,137, the German patent No. 3914407, A compound of a statement can be used for JP,63-26653,A, JP,55-164824,A, JP,62-69263,A, JP,63-146038,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, JP,63-146029,A, etc.

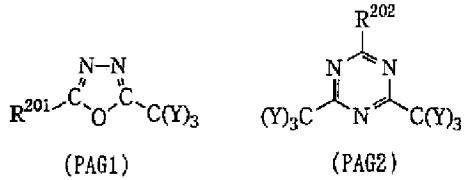
[0040] Furthermore, V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R. Barton compound which generates acid by light of a statement can also be used for Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc.

[0041]Although especially a thing used effectively is explained below in a compound which decomposes by the exposure of active light in which the above-mentioned concomitant use is possible, or radiation, and generates acid, a photo-oxide generating agent used for this invention is not limited to these.

(1) S-triazine derivative expressed with an oxazole derivative or a general formula (PAG2) expressed with a following general formula (PAG1) which a trihalomethyl group replaced.

[0042]

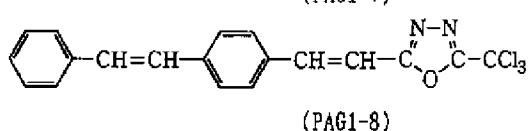
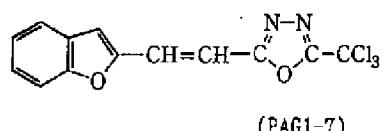
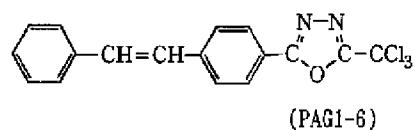
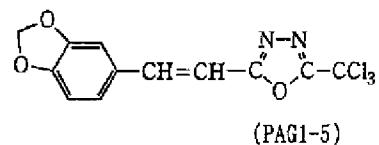
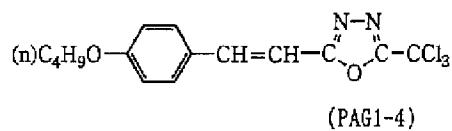
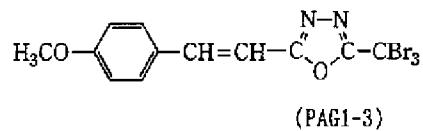
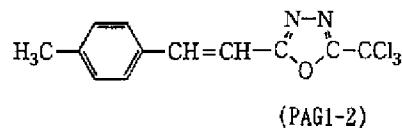
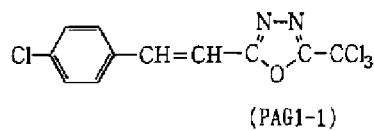
[Formula 14]



[0043]As for R²⁰¹, the aryl group which is not replaced [substitution or], an alkenyl group, and R²⁰² show among a formula the aryl group which is not replaced [substitution or], an alkenyl group, an alkyl group, and -C(Y)₃. Y shows a chlorine atom or a bromine atom. Although the following compounds can specifically be mentioned, it is not limited to these.

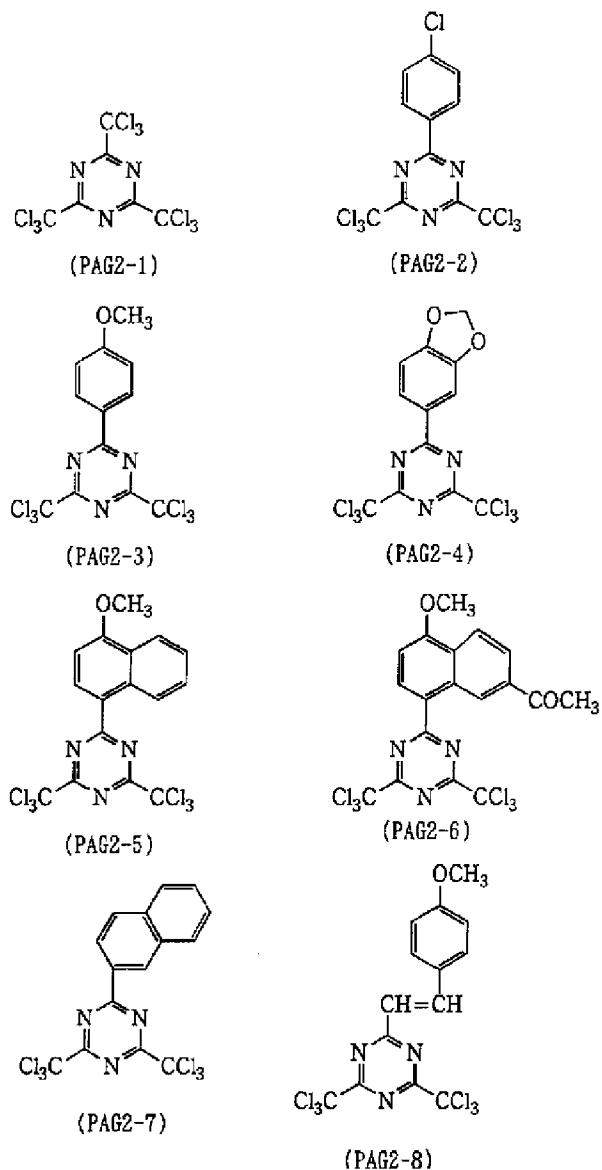
[0044]

[Formula 15]



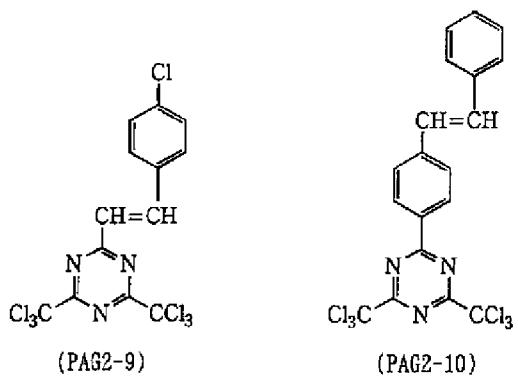
[0045]

[Formula 16]



[0046]

[Formula 17]

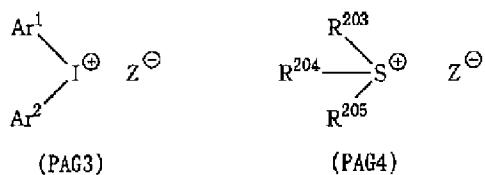


[0047](2) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3), or sulfonium salt expressed

with a general formula (PAG4).

[0048]

[Formula 18]



[0049] Formula Ar^1 and Ar^2 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently here. As a desirable substituent, an alkyl group, a halo alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an alkoxy group, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxy carbonyl group, a HIRONOKISHI group, a sulphydryl group, and a halogen atom are mentioned.

[0050] R^{203} , R^{204} , and R^{205} show respectively an alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently. Preferably, they are an aryl group of the carbon numbers 6–14, alkyl groups of the carbon numbers 1–8, and those substituted derivatives. As a desirable substituent, to an aryl group, an alkoxy group of the carbon numbers 1–8, It is an alkyl group, a nitro group, a carboxyl group, a HIRONOKISHI group, and a halogen atom of the carbon numbers 1–8, and they are an alkoxy group of the carbon numbers 1–8, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group to an alkyl group.

[0051] Z^{\ominus} is shown and an opposite anion For example, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , Perfluoro alkane-sulfonic-acid anions, such as SiF_6^{2-} , ClO_4^- , and $CF_3SO_3^-$, Condensation polynuclear aromatic-sulfonic-acid anions, such as a pentafluoro benzenesulfonic acid anion and a naphthalene-1-sulfonate anion, anthraquinone sulfonic acid Although an anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0052] Two and Ar^1 of R^{203} , R^{204} , and the R^{205} , and Ar^2 may be combined via each single bond or substituent.

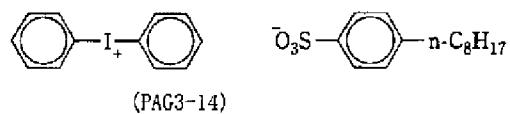
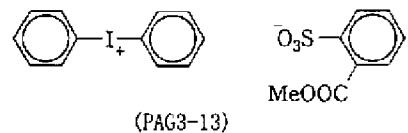
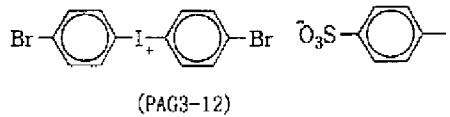
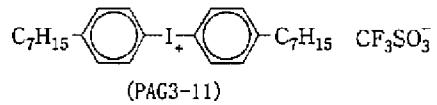
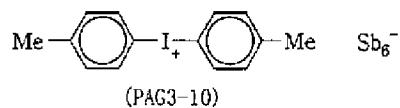
[0053] Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0054]

[Formula 19]

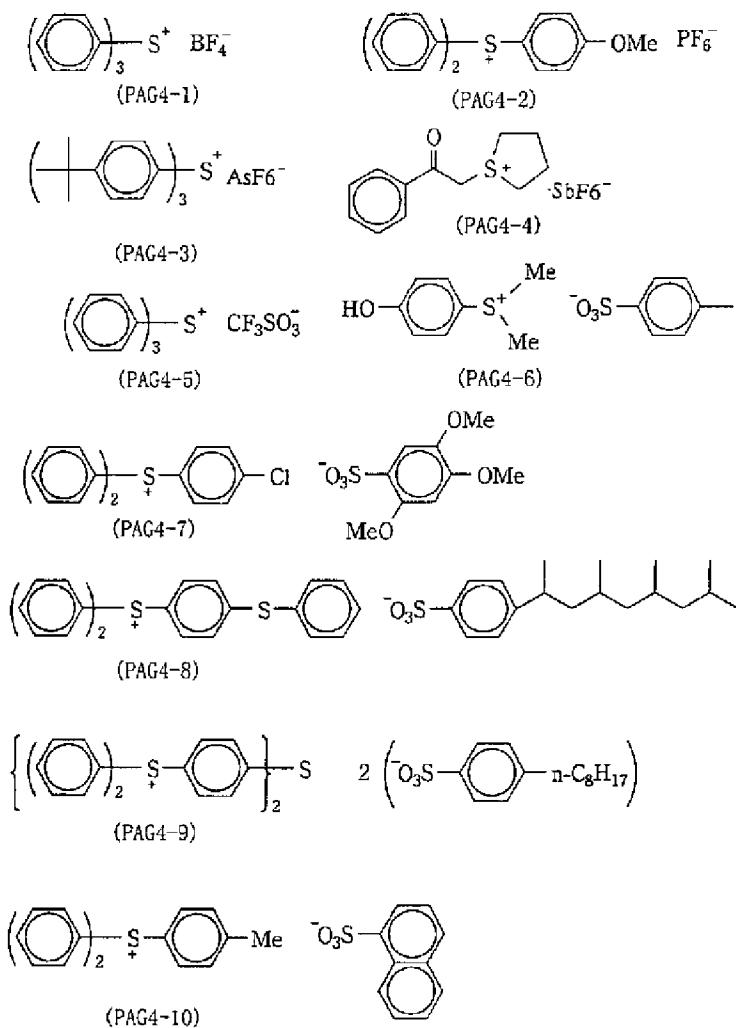
[0055]

[Formula 20]



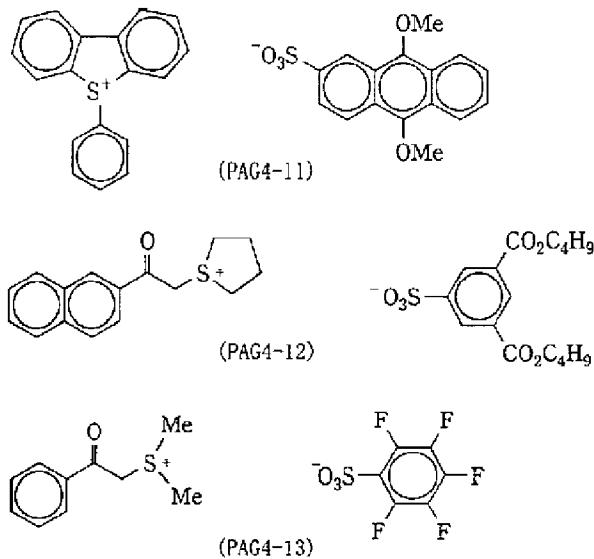
[0056]

[Formula 21]



[0057]

[Formula 22]

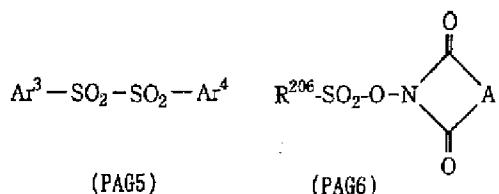


[0058]A general formula (PAG3) and the above-mentioned onium salt shown by (PAG4) are publicly known. For example, J.W.Knapczyk et al, J.Am.Chem.Soc., 91,145 (1969), A.L. (Maycock et al, J.Org.Chem., 35 and 2532, 1970), E. Goethas et al, Bull.Soc.Chem.Belg., and 73 and 546 (1964), H.M. Leicester, J.Ame.Chem.Soc., 51, 3587 (1929), J. It is compoundable by the method of a statement to V.Crivello et al, J.Polym.Chem.Ed., 18 and 2677 (1980), U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 No., JP,53-101,331,A, etc.

[0059](3) The disulfon derivative expressed with a following general formula (PAG5), or the imino sulfonate derivative expressed with a following general formula (PAG6).

〔0060〕

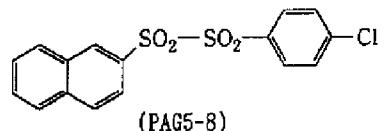
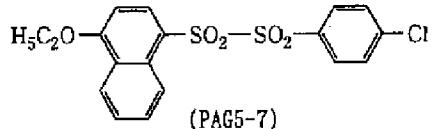
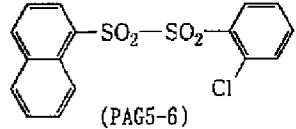
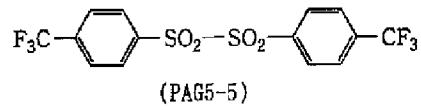
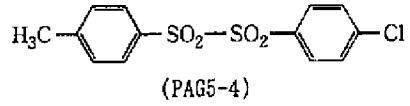
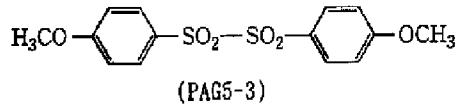
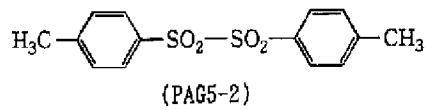
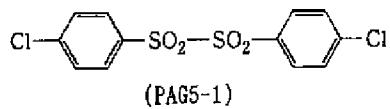
[Formula 23]



[0061]Ar³ and Ar⁴ show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R²⁰⁶ shows the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, and an allylene group. Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

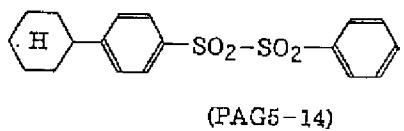
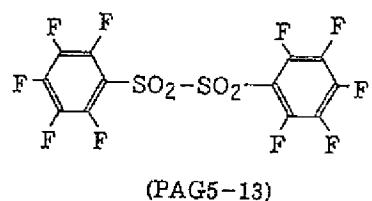
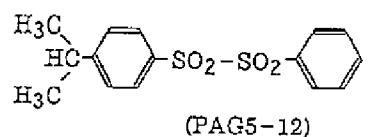
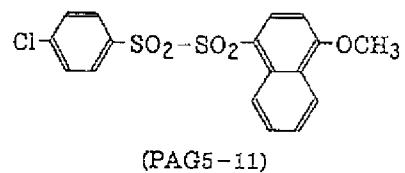
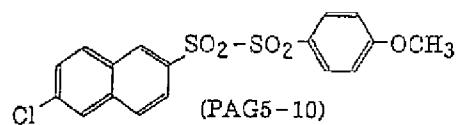
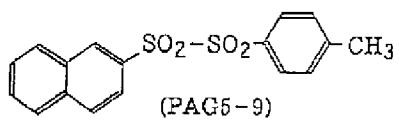
[0062]

[Formula 24]



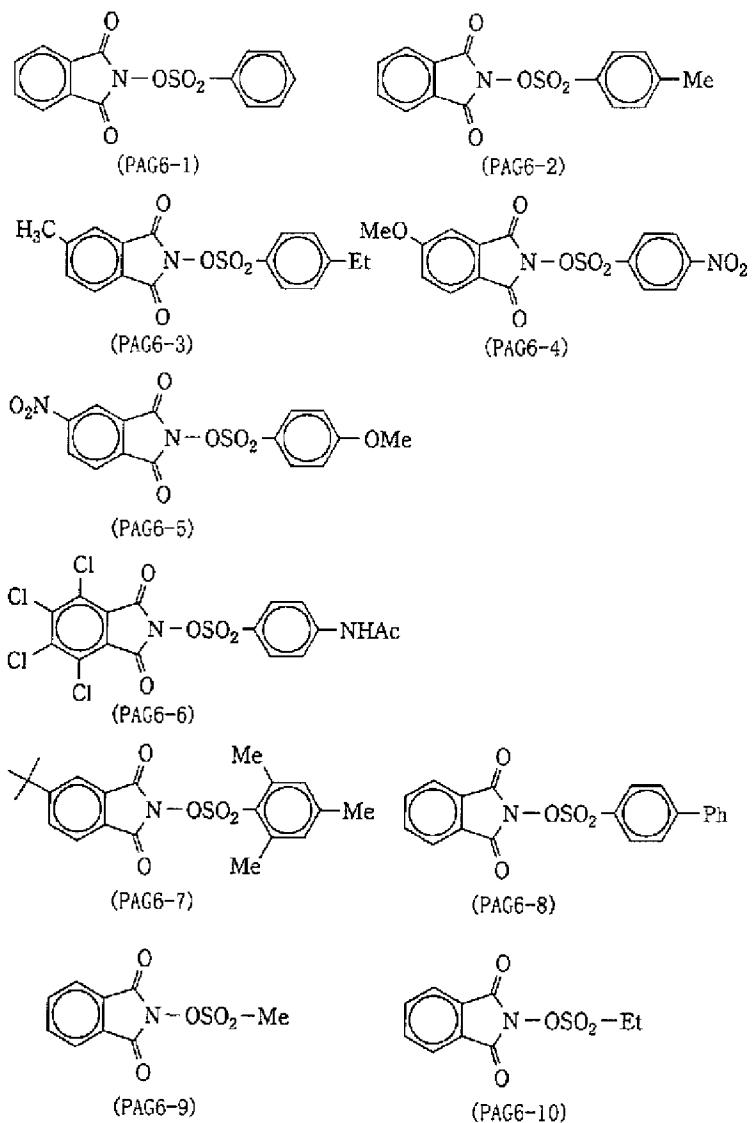
[0063]

[Formula 25]



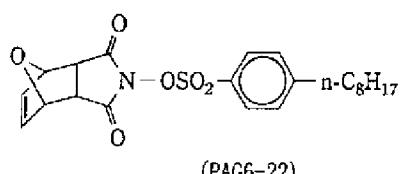
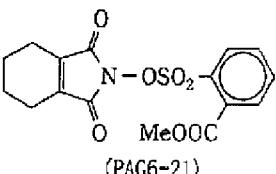
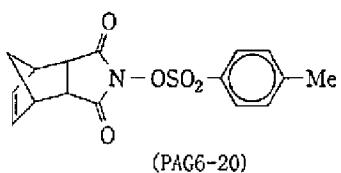
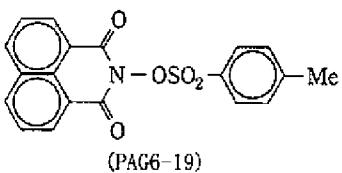
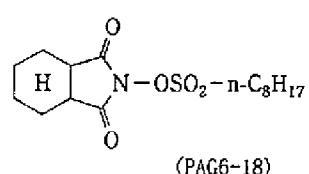
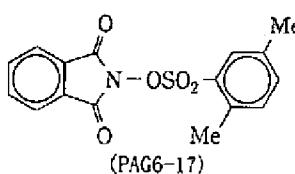
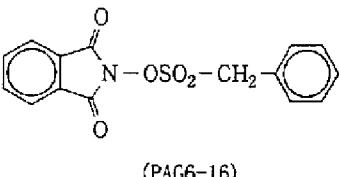
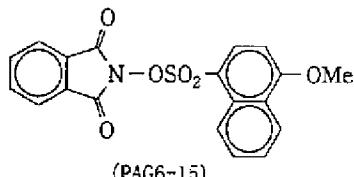
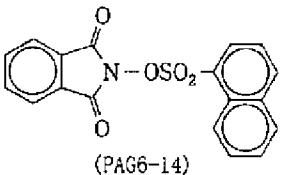
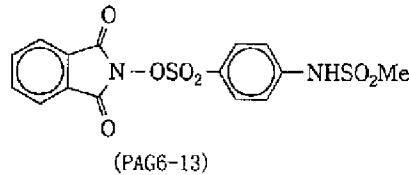
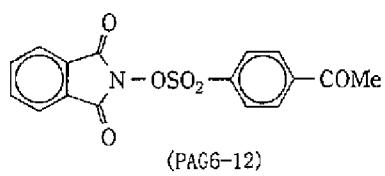
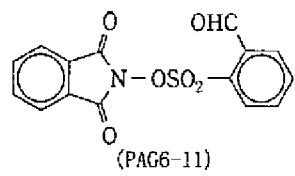
[0064]

[Formula 26]



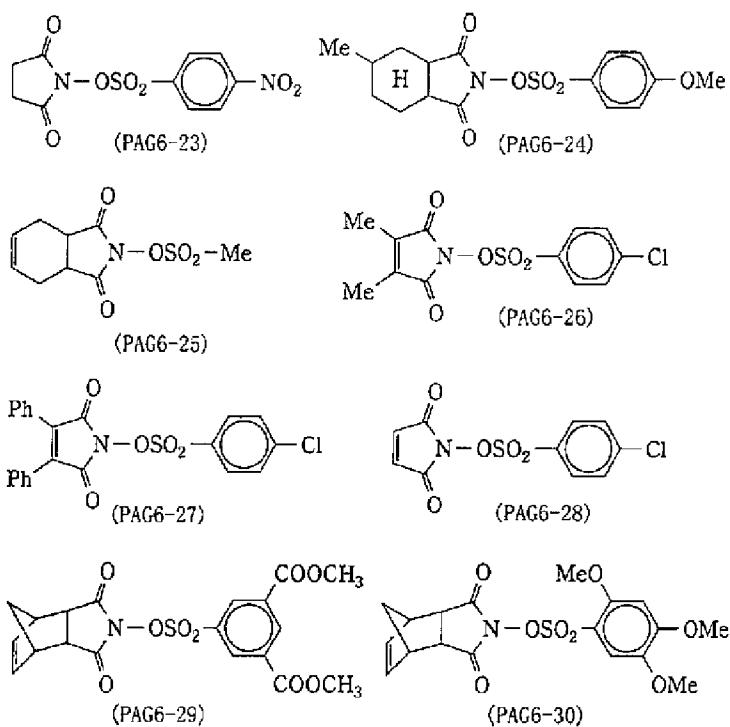
[0065]

[Formula 27]



[0066]

[Formula 28]



[0067] In the photosensitive composition of this invention, 0.1 to 20 % of the weight is suitable for the content of the above-mentioned photo-oxide generating agent to the total solid of a photosensitive composition, and 0.5 to 10 % of the weight is preferably suitable for it, and it is 0.8 to 7 % of the weight more preferably.

[III] In resin this invention which has an acidolysis nature group of others which can be used together with resin which has an acidolysis nature crosslinking group of this invention, resin which has other acidolysis nature groups other than resin which has an acidolysis nature crosslinking group of this invention as a constituent of a photosensitive composition which forms chemical amplification type resist may be used together. Resin which can be used together is arbitrary resin which has a basis which may be decomposed into both a main chain or a side chain known from the former or a main chain, and a side chain from acid. Among this, resin which has a basis which may be decomposed from acid in a side chain is more preferred. As a basis which bases desirable as a basis which may be decomposed from acid are -COOA⁰ and a -O-B⁰ group, and also contains these, a basis shown by -R⁰-COOA⁰ or -A_r-O-B⁰ is mentioned. A⁰ shows -C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³), -Si(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³), or a -C(R⁰⁴)(R⁰⁵)-O-R⁰⁶ group here. B⁰ shows A⁰ or a -CO-O-A⁰ group (R⁰, R⁰¹-R⁰⁶, and a thing and homonymy of the after-mentioned [Ar]).

[0068] They are a silyl ether group, a cumyl ester group, an acetal group, a tetrahydropyranyl ether group, an enal ether group, an enal ester group, an alkyl ether group of the 3rd class, an alkyl ester group of the 3rd class, an alkyl carbonate group of the 3rd class, etc. preferably as an acidolysis nature group. They are the 3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate group, a cumyl ester group, an acetal group, and a tetrahydropyranyl ether group preferably. It is an acetal group especially preferably.

[0069] Next, as matrix resin in case a basis which may be decomposed from these acid joins together as a side chain, they are -OH or -COOH, and alkalis soluble resin that has a -R⁰-COOH or -A_r-OH radical preferably at a side chain. For example, alkalis soluble resin mentioned later can be mentioned.

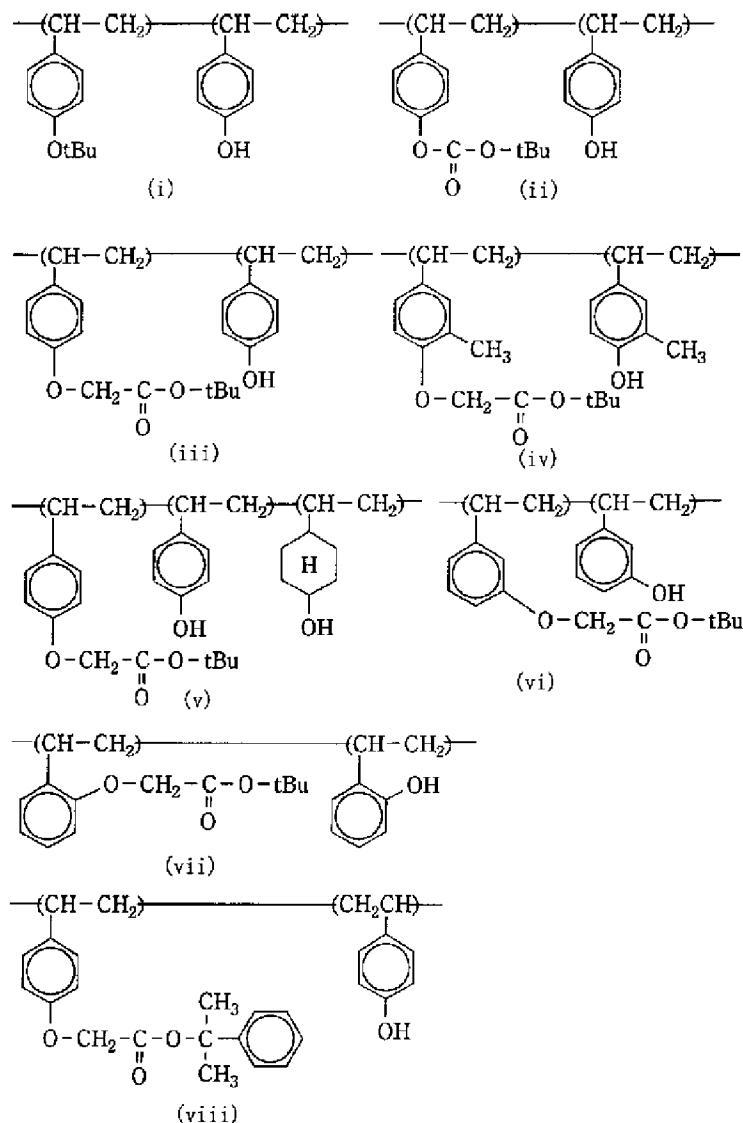
[0070] Alkali dissolution speed of these alkalis soluble resin is measured by 0.261N tetramethylammonium hydroxide (TMAH) (23 **), and its thing 170A / more than a second is preferred. It is a thing 330A / more than a second especially preferably (it is here and A is angstrom). Alkalis soluble resin with high transmissivity to far ultraviolet light from a point and an excimer laser beam which attain a rectangular profile is preferred. Preferably, transmissivity in 248 nm of 1-micrometer thickness is 20 to 90%. From such a viewpoint, especially desirable alkalis soluble resin, o-, m-, p-poly (hydroxystyrene), and these copolymers, Hydrogenation poly (hydroxystyrene), halogen, or alkylation poly (hydroxystyrene), It is poly (hydroxystyrene) a part, O-alkylation or O-acylation thing, a styrene hydroxystyrene copolymer, a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer, and hydrogenation novolak resin.

[0071] Resin which has an acidolysis nature group which can be used together with resin which has an acidolysis nature crosslinking group in this invention, As indicated by European patent No. 254853, JP,2-25850,A, 3-223860, 4-251259, etc., A precursor of a basis which may be decomposed from acid is made to react to alkalis soluble resin, or it can be obtained by the ability to carry out copolymerization of the alkalis-soluble-resin monomer which a basis which may be decomposed from acid combined to various monomers.

[0072] Although an example of resin of having an acidolysis nature group which can be used together with resin which has an acidolysis nature crosslinking group used for this invention is shown below, this invention is not limited to these.

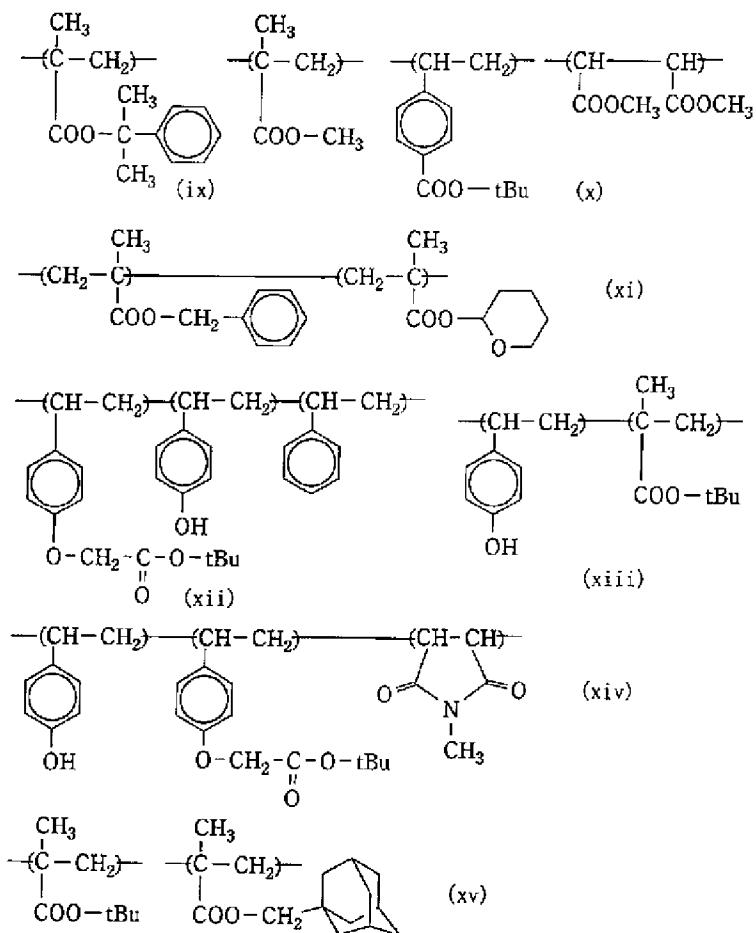
[0073]

[Formula 29]



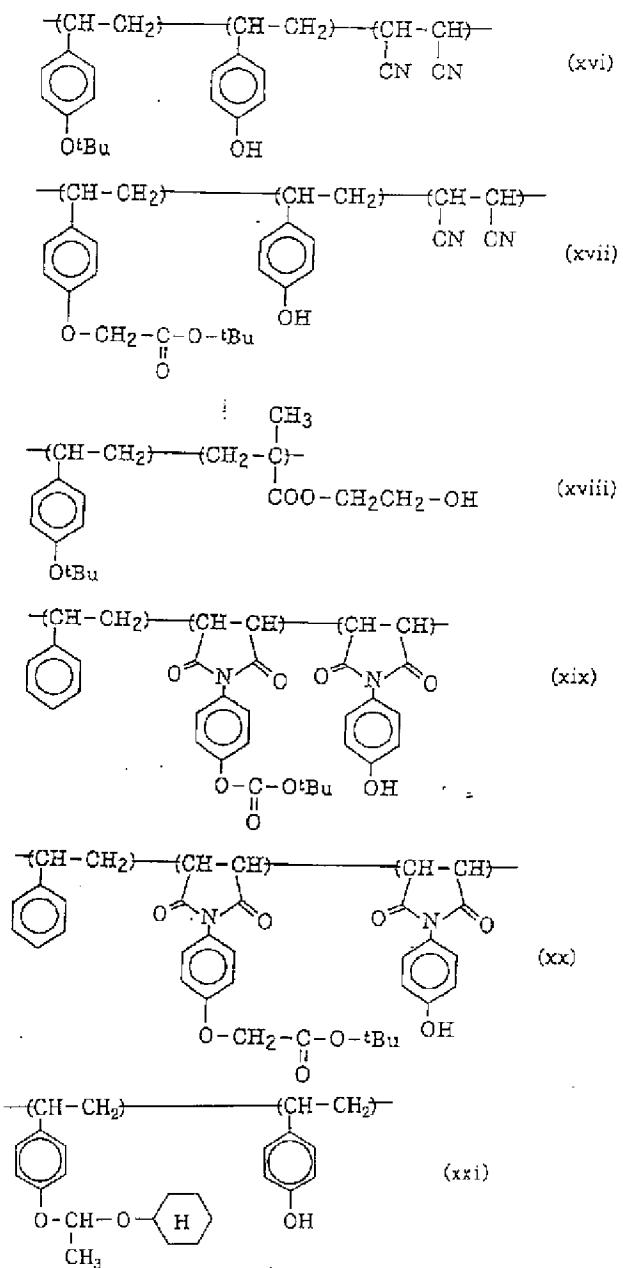
[0074]

[Formula 30]



[0075]

[Formula 31]



[0076] In the above-mentioned example, as for a methyl group and Et, an ethyl group and nBu express n-butyl group, iso-Bu expresses an isobutyl group, and, in Me, tBu expresses t-butyl group. The content of the basis which may be decomposed from acid has the number of the bases which may be decomposed from acid in resin (B), and the number of the alkali solubility groups which are not protected by the basis which may be decomposed from acid (S), and is expressed with $B/(B+S)$. content -- desirable -- 0.01 to 0.7 -- more -- desirable -- 0.05 to 0.50 -- it is 0.10-0.50 still more preferably. It becomes a cause of the film contraction after PEB (heat treatment after exposure), the poor adhesion to a substrate, and SCUM, and is not desirable at $B/(B+S) > 0.7$. On the other hand, since a standing wave may remain to a pattern side wall notably in $B/(B+S) < 0.01$, it is not desirable.

[0077] As for weight average molecular weight (M_w) of resin which has a basis which may be decomposed from acid, it is preferred that it is the range of 2,000-300,000. By less than 2,000, if film decrease is large

and 300,000 is exceeded by development of an unexposed part, a dissolution rate to alkali of resin itself will become slow, and sensitivity will fall. Here, weight average molecular weight has a polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined.

[0078] Two or more kinds may use resin which has an acidolysis nature group which may be used together with resin which has an acidolysis nature crosslinking group, mixing. The amount of resin used which has the acidolysis nature crosslinking group which set resin which may be used together with resin which has an acidolysis nature crosslinking group of this invention, and it, It is 60 to 98 % of the weight preferably 40 to 99% of the weight on the basis of full weight (except for a solvent) of a photosensitive composition, and resin which has an acidolysis nature crosslinking group among those is above in equivalent amount with an addition of the above-mentioned resin which may be used together, and is 80 to 100% more preferably 70 to 100%.

[0079] In order to adjust alkali solubility, in a photosensitive composition, with a photo-oxide generating agent and acidolysis nature group content resin, alkalis soluble resin which does not have a basis which may be decomposed from acid which carries out a postscript may be mixed, or an acidolysis nature low molecule lysis inhibition compound may be mixed.

[0080][IV] In alkalis-soluble-resin this invention used by this invention, it is insoluble in water and meltable resin (henceforth alkalis soluble resin) may be used for an alkaline aqueous solution. As alkalis soluble resin used for this invention, For example, novolak resin, hydrogenation novolak resin, acetone pyrogallol resin, o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, Hydrogenation polyhydroxy styrene, halogen, or alkylation polyhydroxy styrene, A hydroxystyrene N-substitution maleimide copolymer, o/p-, and a m/p-hydroxystyrene copolymer, a hydroxyl group of polyhydroxy styrene is received -- O-alkylation thing in part. for example, 5-30-mol% of O-methylation thing and O-(1-methoxy) ethylation thing. O-(1-ethoxy) ethylation thing, O-2-tetrahydropyranyl ghost, O-acylation things, such as O-(t-butoxycarbonyl) methylation thing. (For example, 5 - 30-mol% of o-acetylation thing, O-(t-butoxy) carbonylation thing, etc.). Although a styrene maleic anhydride copolymer, a styrene hydroxystyrene copolymer, a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer, carboxyl group content methacrylic system resin and its derivative, and a polyvinyl alcohol derivative can be mentioned, It is not limited to these. Especially desirable alkalis soluble resin Novolak resin and o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, and these copolymers, a part of alkylation polyhydroxy styrene and polyhydroxy styrene -- they are O-alkylation or O-acylation thing, a styrene hydroxystyrene copolymer, and a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer. This novolak resin is obtained by carrying out addition condensation to aldehyde under existence of an acid catalyst by using a predetermined monomer as the main ingredients.

[0081] As a predetermined monomer, phenol, m-cresol, p-cresol, Cresol, such as o-cresol, a 2,5-xlenol, 3,5-xlenol, Xlenols, such as a 3,4-xlenol and a 2,3-xlenol. m-ethylphenol, p-ethylphenol, o-ethylphenol, Alkylphenols, such as p-t-butylphenol, p-octyl phenol, and 2,3,5-trimethyl phenol. p-methoxy phenol, m-methoxy phenol, 3,5-dimethoxyphenol, 2-methoxy-4-methyl phenol, m-ethoxyphenol, p-ethoxyphenol, m-propoxyphenol, p-propoxyphenol, m-butoxyphenol, Screw alkylphenols, such as alkoxy phenols, such as p-butoxyphenol, and 2-methyl-4-isopropyl phenols. hydroxy aroma compounds, such as m-chlorophenol, p-chlorophenol, o-chlorophenol, dihydroxybiphenyl, bisphenol A, phenylphenol, resorcinol, and naphthol,,

although two or more kinds can use it, being able to be independent or mixing, It is not limited to these.

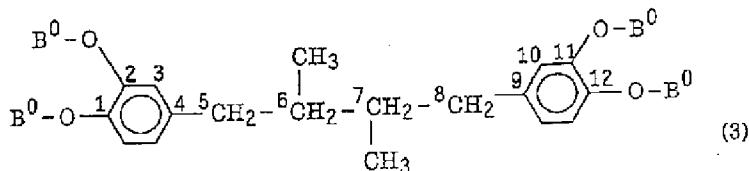
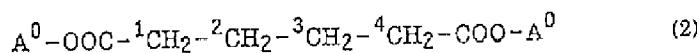
[0082]As aldehyde, for example Formaldehyde, paraformaldehyde, Acetaldehyde, propionaldehyde, benzaldehyde, phenylacetaldehyde, alpha-phenylpropyl aldehyde, beta-phenylpropyl aldehyde, O-hydroxybenzaldehyde, m-hydroxybenzaldehyde, p-hydroxybenzaldehyde, o-chlorobenzaldehyde, m-chlorobenzaldehyde, p-chlorobenzaldehyde, o-nitrobenzaldehyde, m-nitrobenzaldehyde, p-nitrobenzaldehyde, o-methylbenzaldehyde, m-methylbenzaldehyde, Although p-methylbenzaldehyde, p-ethylbenzaldehyde, p-n-butylbenzaldehyde, furfural, chloroacetaldehyde, and these acetal objects, for example, a chloroacetaldehyde diethyl acetal etc., can be used, In these, it is preferred to use formaldehyde. Such aldehyde is independent, or they are combined two or more kinds and used. As an acid catalyst, chloride, sulfuric acid, formic acid, acetic acid, oxalic acid, etc. can be used.

[0083]In this way, as for weight average molecular weight of obtained novolak resin, it is preferred that it is the range of 1,000–30,000. By less than 1,000, film decrease after development of an unexposed part is large, and if 30,000 is exceeded, developing velocity will become small. Ranges especially of a suitable thing are 2,000–20,000. weight average molecular weight of said polyhydroxy styrene other than novolak resin and its derivative, and a copolymer — 2000 or more — desirable — 5000–200000 — it is 10000–100000 more preferably. From a viewpoint of raising the heat resistance of a resist film, 25000 or more are preferred. Here, weight average molecular weight has a polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined. Two or more kinds may use these alkalis soluble resin in this invention, mixing. The amount of alkalis soluble resin used is the 20 or less % of the weight on the basis of full weight (except for a solvent) of a photosensitive composition.

[0084][V]In low molecule acidolysis nature lysis inhibition compound this invention used for this invention, a low molecule acidolysis nature lysis inhibition compound may be used. In a position which has at least two bases which may be decomposed from acid into the structure as an acidolysis nature lysis inhibition compound used for this invention, and distance between these acidolysis nature groups left most, it is a compound which goes via at least eight joint atoms except an acidolysis nature group. In this invention, preferably an acidolysis nature lysis inhibition compound, In a position which has at least two bases which may be decomposed from acid into the structure, and distance between these acidolysis nature groups left most, In a position which has at least ten pieces, a compound via which it goes at least 12 pieces still more preferably at least 11 pieces preferably, or at least three acidolysis nature groups for a joint atom except an acidolysis nature group, and distance between these acidolysis nature groups left most, They are at least nine pieces and a compound via which it goes at least 11 pieces still more preferably at least ten pieces preferably about a joint atom except an acidolysis nature group. The number of 50 desirable maximums of the above-mentioned joint atom is 30 still more preferably. In this invention, when an acidolysis nature lysis inhibition compound has preferably three or more acidolysis nature groups [four or more], and when separated [beyond fixed distance that has this acidolysis nature group mutually] also in what has two acidolysis nature groups, lysis inhibition nature to alkalis soluble resin improves remarkably. Distance between acidolysis nature groups in this invention is shown by course joint atomic number excluding an acidolysis nature group. For example, in the case of the following compounds (1) and (2), distance between acidolysis nature groups is four joint atoms respectively, and is 12 joint atoms with a compound (3).

[0085]

[Formula 32]



酸分解性基: $-\text{COO}-A^0$ 、 $-\text{O}-B^0$

[0086] Although the acidolysis nature lysis inhibition compound of this invention may have two or more acidolysis nature groups on the one benzene ring, it is a compound which comprises preferably a skeleton which has one acidolysis nature group on the one benzene ring. furthermore -- the molecular weight of the acidolysis nature lysis inhibition compound of this invention is 3,000 or less -- desirable -- 500-3,000 -- it is 1,000-2,500 still more preferably.

[0087] In the desirable embodiment of this invention, the basis shown by $-R^0-\text{COO}-A^0$ or $-Ar-\text{O}-B^0$ is mentioned as a basis containing the basis which may be decomposed with acid, i.e., $-\text{COO}-A^0$, and a $-\text{O}-B^0$ group. A^0 shows $-\text{C}(R^{01})(R^{02})(R^{03})$, $-\text{Si}(R^{01})(R^{02})(R^{03})$, or a $-\text{C}(R^{04})(R^{05})-\text{O}-R^{06}$ group here. B^0 shows A^0 or a $-\text{CO}-\text{O}-A^0$ group. R^{01} , R^{02} , R^{03} , R^{04} , and R^{05} , It may be the same respectively, or difference may be carried out, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, or an aryl group is shown, and R^{06} shows an alkyl group or an aryl group. However, at least two of $R^{01} - R^{03}$ are bases other than a hydrogen atom, and two bases in $R^{01} - R^{03}$ and $R^{04} - R^{06}$ may join together, and they may form a ring. R^0 shows the aliphatic series or the aromatic hydrocarbon group more than divalent [which may have a substituent], and $-Ar-$ shows the aromatic group more than divalent [which may have a substituent of a monocycle or many rings].

[0088] As an alkyl group here A methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, A thing of 1-4 carbon numbers like a sec-butyl group and t-butyl group is preferred. As a cycloalkyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclohexyl group, A thing of 3-10 carbon numbers like an adamantyl group is preferred, and as an alkenyl group A vinyl group, A thing of 2-4 carbon numbers like a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group is preferred, and a thing of 6-14 carbon numbers like a phenyl group, a xylyl group, a toluyl group, a KUMENIRU group, a naphthyl group, and an anthracenyl group as an aryl group is preferred. moreover -- as a substituent -- a hydroxyl group and a halogen atom (fluoride, chlorine, and bromine.) Iodine, a nitro group, a cyano group, the above-mentioned alkyl group, a methoxy group, an ethoxy basis, a hydroxyethoxy basis, a propoxy group, a hydroxy propoxy group andn - Alkoxy groups, such as a butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group, Alkoxycarbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group, Aralkyl groups, such as benzyl, a phenethyl group, and a cumyl group, an aralkyloxy group, Acyl groups, such as a formyl group, an acetyl group, a butyryl group,

benzoyl, a SHIANAMIRU group, and a valeryl group, Alkenyloxy groups, such as acyloxy groups, such as a butyryloxy group, the above-mentioned alkenyl group, a vinyloxy group, a propenyloxy group, an allyloxy group, a butenyloxy group, Aryloxy carbonyl groups, such as aryloxy groups, such as the above-mentioned aryl group and a phenoxy group, and a benzoyloxy group, can be mentioned.

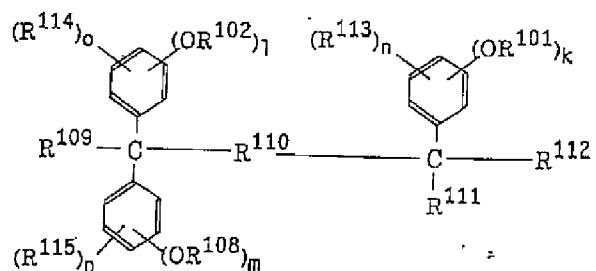
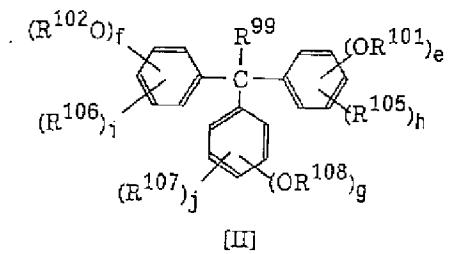
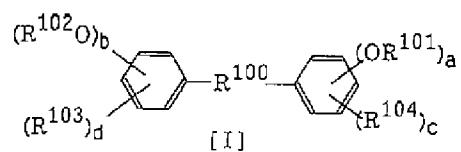
[0089]They are a silyl ether group, a cumyl ester group, an acetal group, a tetrahydropyranyl ether group, an enal ether group, an enal ester group, an alkyl ether group of the 3rd class, an alkyl ester group of the 3rd class, an alkyl carbonate group of the 3rd class, etc. preferably as an acidolysis nature group. They are the 3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate group, a cumyl ester group, and a tetrahydropyranyl ether group preferably.

[0090]As an acidolysis nature lysis inhibition compound, preferably, JP,1-289946,A, JP,1-289947,A, JP,2-2560,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-191351,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200253,A, JP,3-200254,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,3-279959,A, JP,4-1650,A, JP,4-1651,A, JP,4-11260,A, JP,4-12356,A, JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 33229 [three to], Japanese Patent Application No. No. 230790 [three to], Japanese Patent Application No. No. 320438 [three to], Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], Japanese Patent Application No. No. 52732 [four to], Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], A basis which showed above a part or all of a phenolic OH radical of a polyhydroxy compound that was written in specifications, such as Japanese Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], and 4-152195, -A compound which was combined with R⁰-COO-A⁰ or B⁰ group, and was protected is contained.

[0091]Preferably JP,1-289946,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,4-1650,A, JP,4-11260,A,JP,4-12356,A, JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], A thing using Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], and a polyhydroxy compound written in a specification of 4-152195 is mentioned. More specifically, a compound expressed with general formula [I] – [XVI] is mentioned.

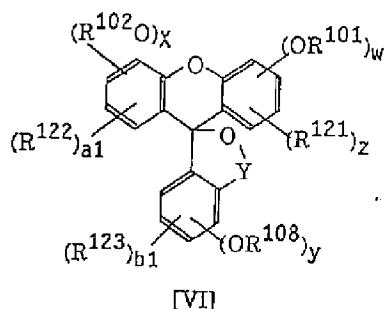
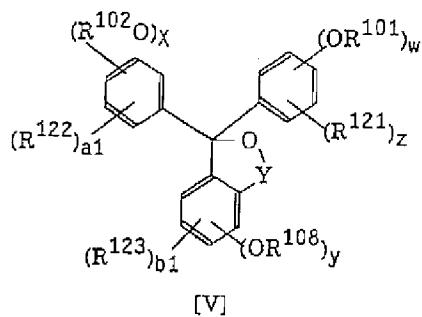
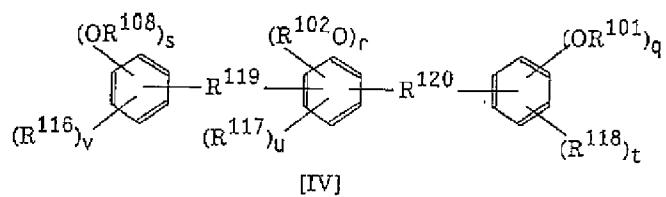
[0092]

[Formula 33]



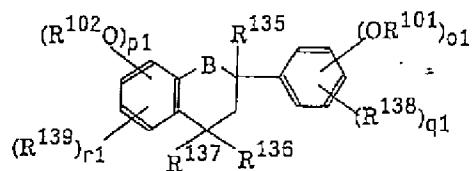
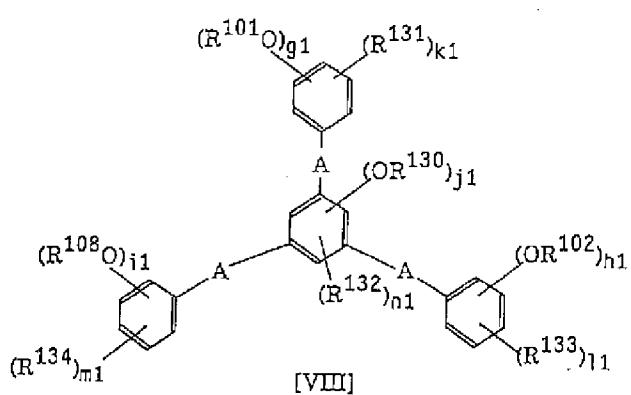
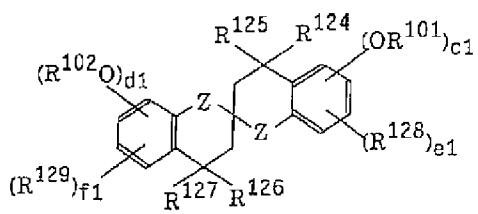
[0093]

[Formula 34]



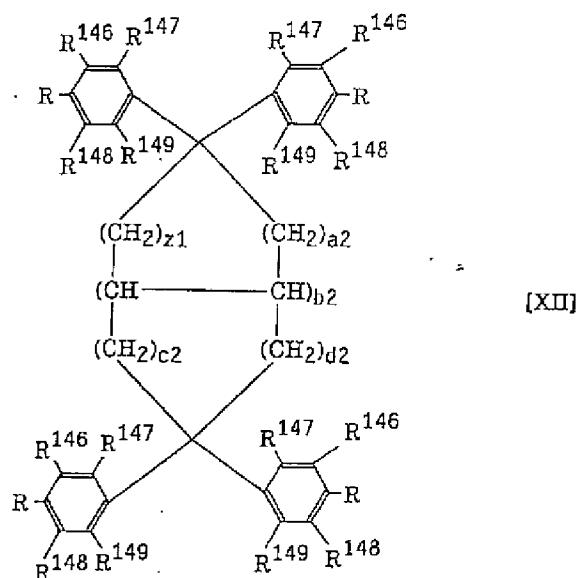
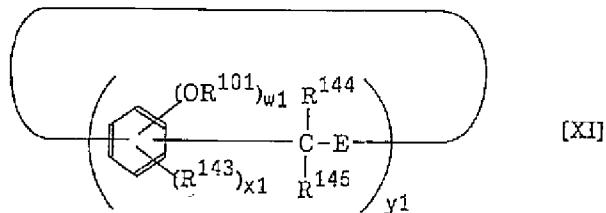
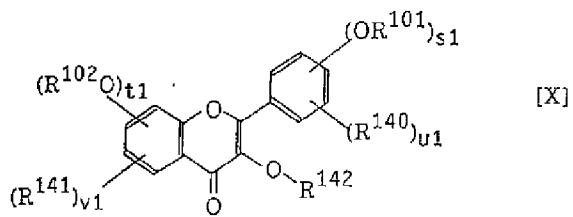
[0094]

[Formula 35]



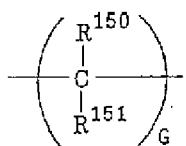
[0095]

[Formula 36]



[0096] Here R¹⁰¹, R¹⁰², R¹⁰⁸, R¹³⁰ : It may be the same, or may differ and A hydrogen atom, -R⁰-COO-C (R⁰¹) (R⁰²) (R⁰³) or -CO-O-C (R⁰¹) (R⁰²) (R⁰³), however R⁰, The definition of R⁰¹, R⁰², and R⁰³ is the same as the above.

[0097] R¹⁰⁰: -CO-, -COO-, -NHCONH-, -NHC_{OO}- , and - O-, -S-, -SO-, -SO₂-, and -SO₃- or [0098]
[Formula 37]

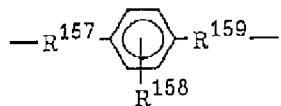


[0099] At least one side among R¹⁵⁰ and R¹⁵¹ here at the time of G= 2-6, however G= 2 An alkyl group, R¹⁵⁰, R¹⁵¹ : It may be the same or may differ, A hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, -OH, -COOH, -CN, a halogen atom, -R¹⁵²-COOR¹⁵³, or -R¹⁵⁴-OH, R¹⁵², an R¹⁵⁴-alkylene group, R¹⁵³ : A hydrogen atom, an alkyl

group, an aryl group, or an aralkyl group, R^{99} , $R^{103} - R^{107}$, R^{109} , $R^{111} - R^{118}$, $R^{121} - R^{123}$, $R^{128} - R^{129}$, $R^{131} - R^{134}$, $R^{138} - R^{141}$, and R^{143} : It may be the same or may differ, A hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group, or $-N(R^{155})_2(R^{156})$, $R^{156}:H$, an alkyl group, or an aryl group

R^{110} : — a single bond and an alkylene group — or [0100]

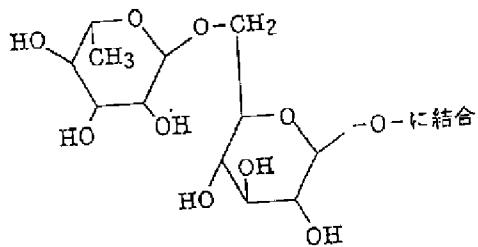
[Formula 38]



[0101] R^{157}, R^{159} : It may be the same, or may differ and A single bond, an alkylene group, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, or a carboxyl group, R^{158} : A hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, a nitro group, a hydroxyl group, a cyano group, or a carboxyl group, However, a hydroxyl group may place and replace with an acidolysis nature group (for example, t-butoxy carbonylmethyl group, a tetrahydropyranyl group, a 1-ethoxy-1-ethyl group, a 1-t-butoxy-1-ethyl group).

[0102] R^{119}, R^{120} : It may be the same, or may differ and A methylene group, a low-grade alkylation methylene group, a halo methylene group, or a halo alkyl group, . However, in this application, a low-grade alkyl group refers to the alkyl group of the carbon numbers 1-4. $R^{124} - R^{127}$: It may be the same, or may differ and A hydrogen atom or an alkyl group, $R^{135} - R^{137}$: It may be the same, or may differ and A hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, or an acyloxy group, R^{142} : — a hydrogen atom, $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$, or $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ — or [0103]

[Formula 39]

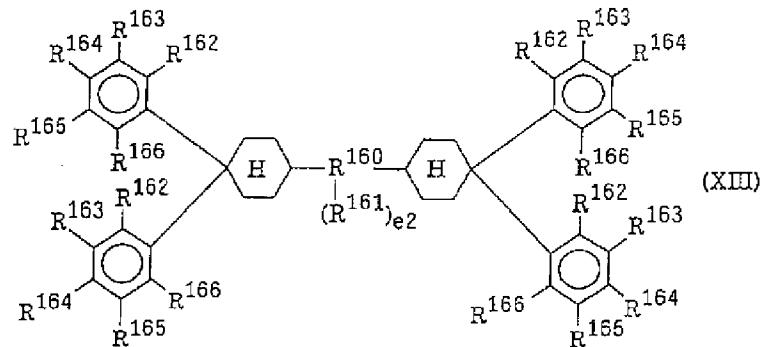


[0104] R^{144}, R^{145} : It may be the same, or may differ and A hydrogen atom, low-grade alkyl group, and low-grade halo alkyl group or an aryl group, $R^{146} - R^{149}$: It may be the same or may differ, A hydrogen atom, a hydroxyl group, a halogen atom, a nitro group, a cyano group, a carbonyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkoxy carbonyl group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, an acyl group, an acyloxy group, an alkenyl group, an alkenyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, . Or an aryloxy carbonyl group, however the substituent of the four same signs each may not be the same bases. $-CO-$ or $-SO_2-$, Z, B : Y: A single bond or $-O-$, A: A methylene group, a low-grade alkylation methylene group, a halo methylene group, or a halo alkyl group, A single bond or a oxymethylene group, a-z, a1-y1 : E: At the time of plurality. () The integer of a-q and s from which the inner basis may be the same as or different, t, v, g1-i1, k1-m1, o1, q1, s1, u1:0, or 1-5, r, u, w, x, y, z, a1-f1, p1, r1, t1, v1-x1:0, or the integer of 1-4, j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2:0, or the integer

of 1-3, At least one of z1, a2, c2, and d2 1 or more, the integer of y1:3 - 8, (a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1), >=(s1+t1) 2, <=(j1+n1) 3, (r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), In (p1+r1), (t1+v1), <=(x1+w1) 4, however general formula [V], (w+z), (x+a1) <=5, (a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (second+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), and <=(s1+u1) 5 are expressed.

[0105]

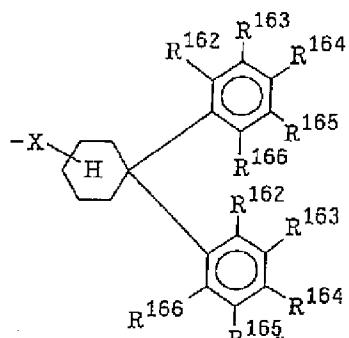
[Formula 40]



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-S-\overset{O}{\parallel} O$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



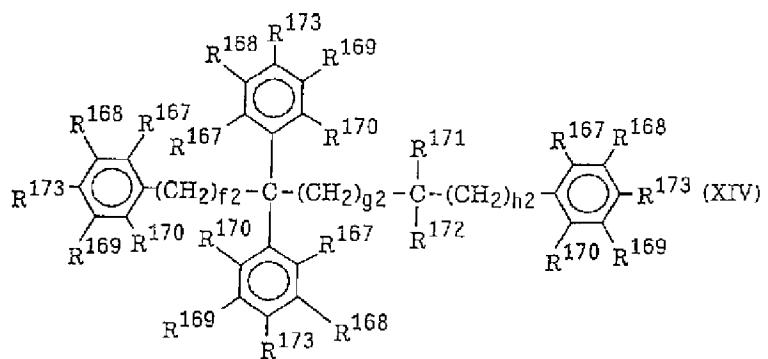
$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

X : 2価の有機基、

e2 : 0もしくは1、を表わす。

[0106]

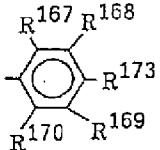
[Formula 41]



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、
ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、も
しくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記
号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もし
くは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水
酸基である、

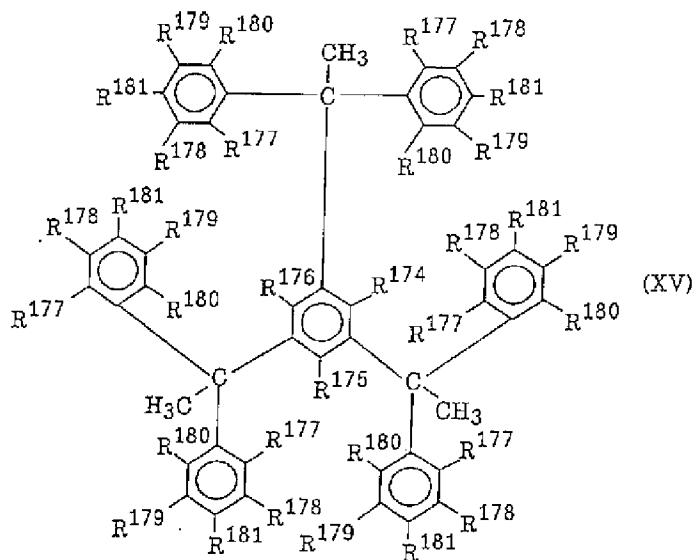
f_2, h_2 : 0もしくは1、

g_2 : 0もしくは1~4の整数、

を表す。

[0107]

[Formula 42]



ここで、

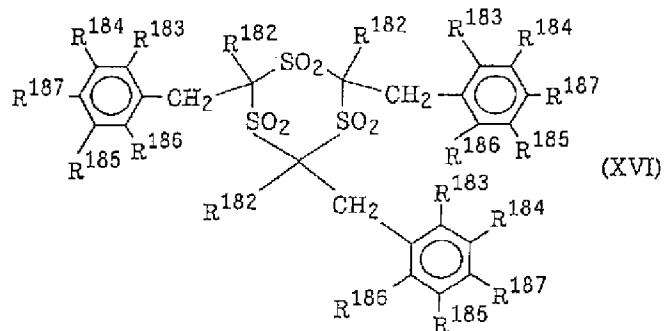
$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシリル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

[0108]

[Formula 43]



ここで、

R^{182} ：水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなく
ても良い、

$R^{183}-R^{186}$ ：水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル
基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同
一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

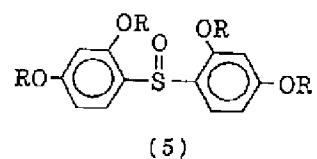
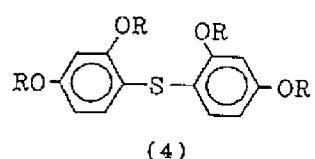
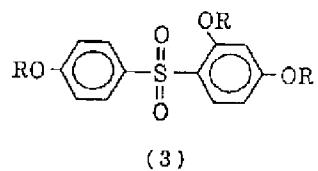
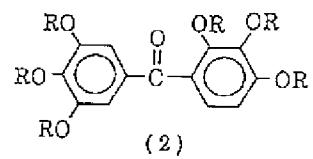
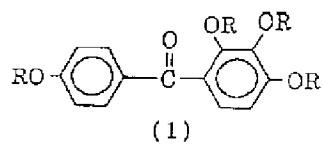
R^{187} ：少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基も
しくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その
他は水酸基である、

を表す。

[0109]An example of a desirable compound skeleton is shown below.

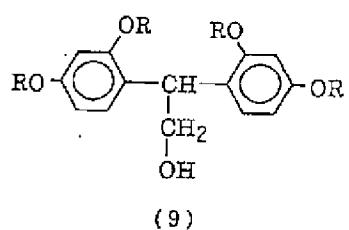
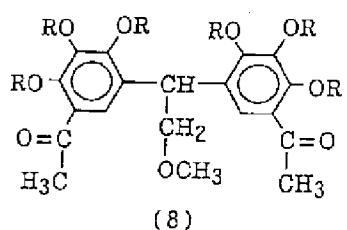
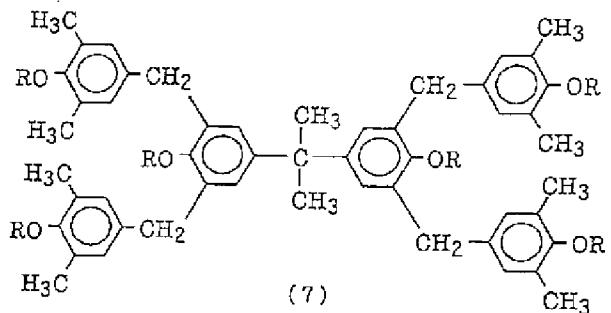
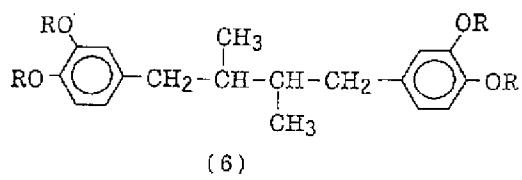
[0110]

[Formula 44]



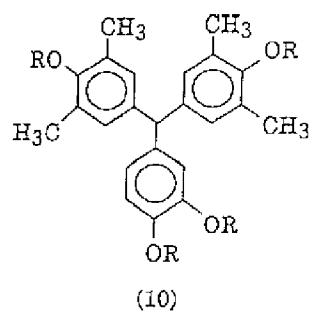
[0111]

[Formula 45]

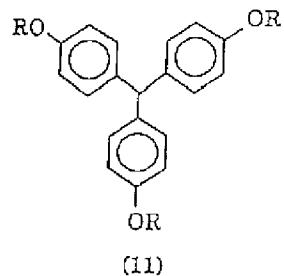


[0112]

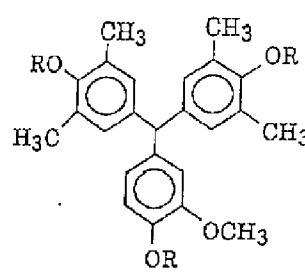
[Formula 46]



(10)



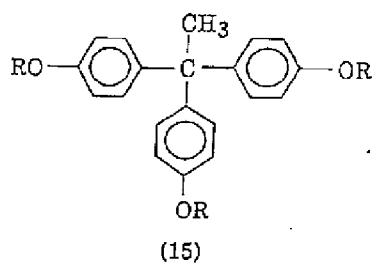
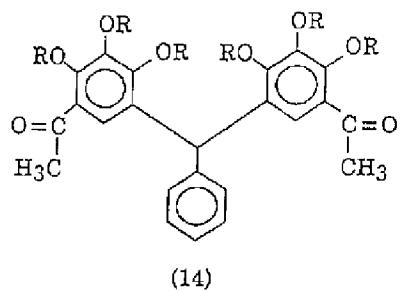
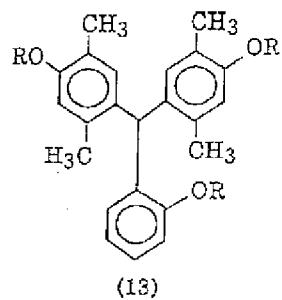
(11)



(12)

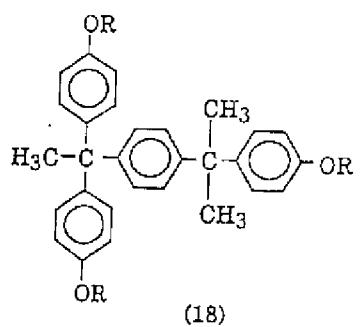
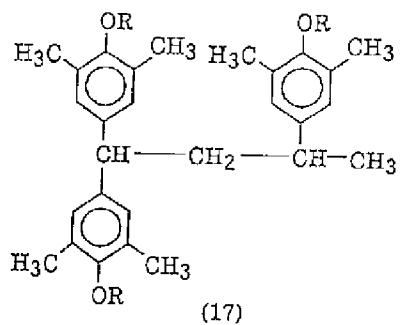
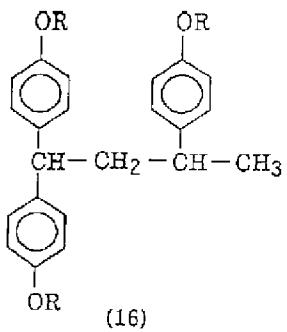
[0113]

[Formula 47]



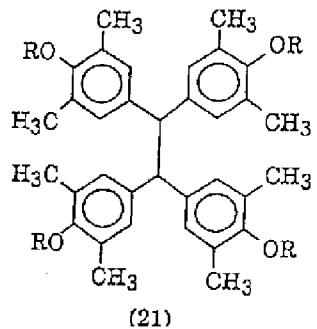
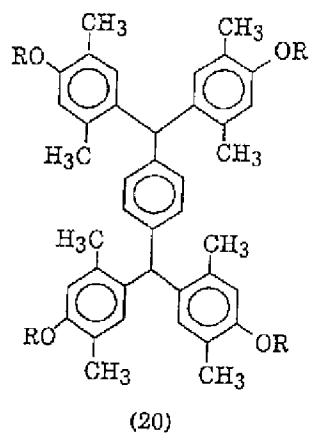
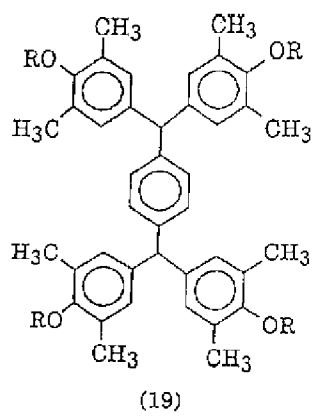
[0114]

[Formula 48]



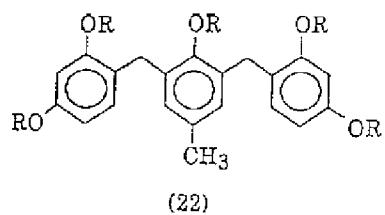
[0115]

[Formula 49]

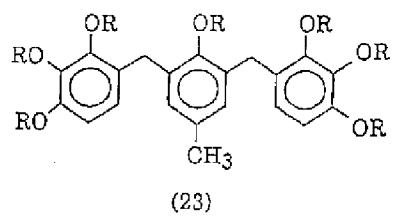


[0116]

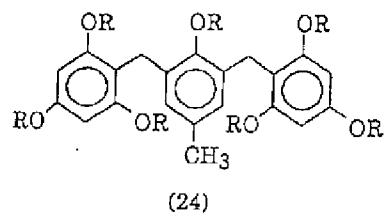
[Formula 50]



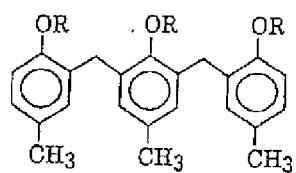
(22)



(23)



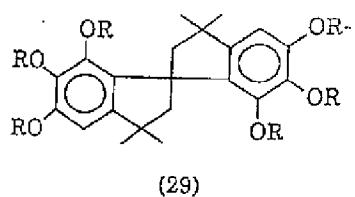
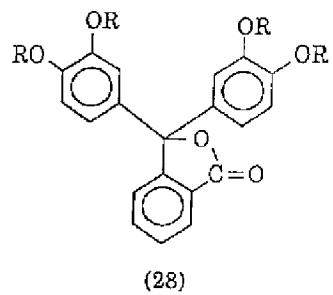
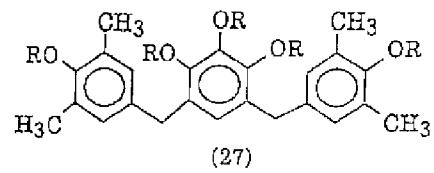
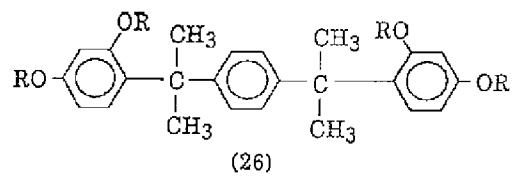
(24)



(25)

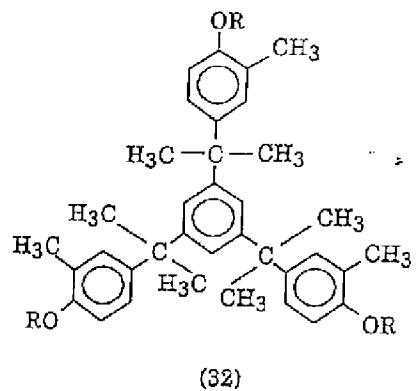
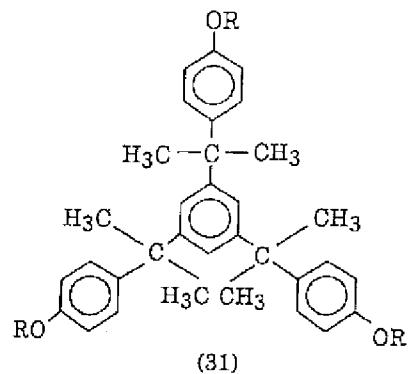
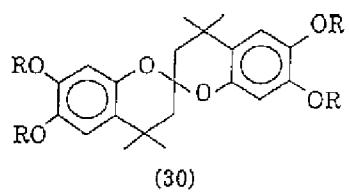
[0117]

[Formula 51]



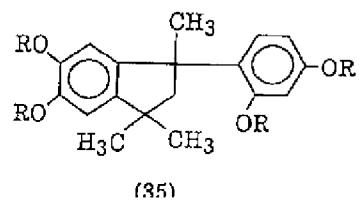
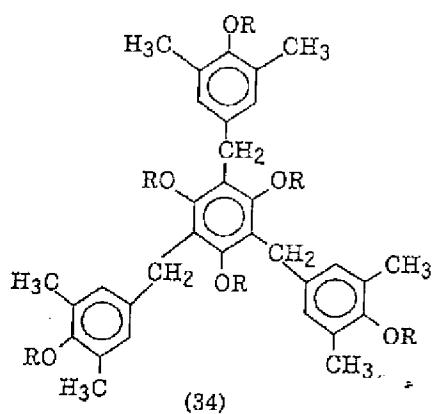
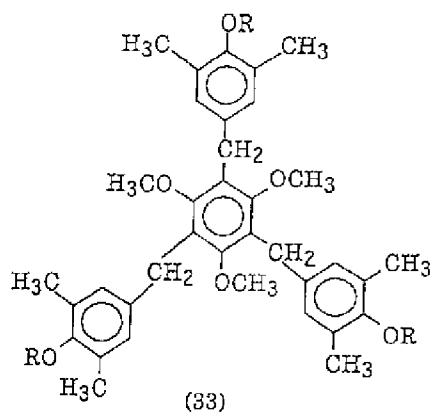
[0118]

[Formula 52]



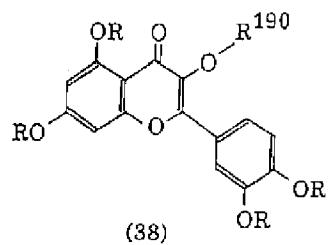
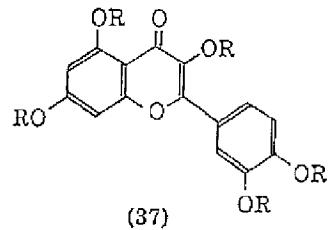
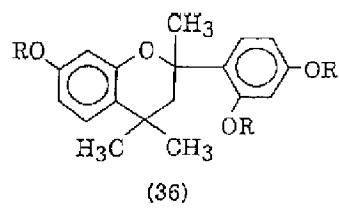
[0119]

[Formula 53]

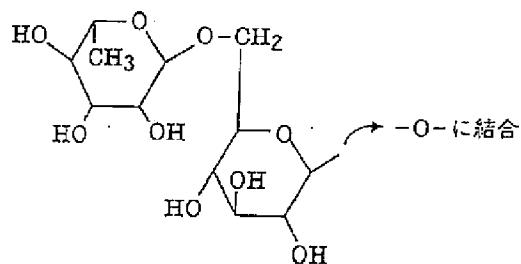


[0120]

[Formula 54]

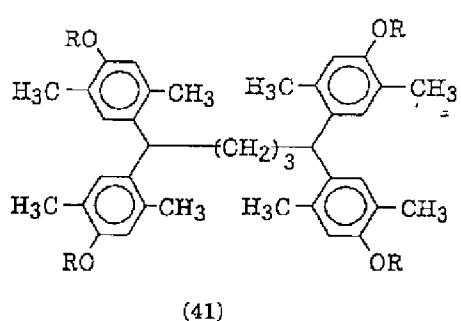
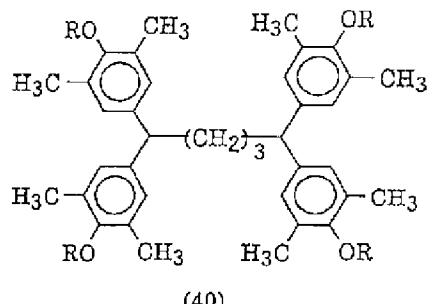
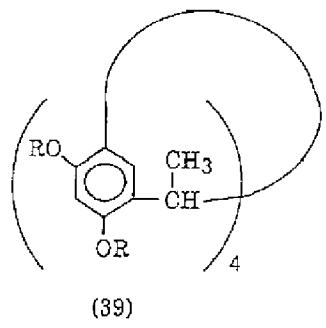


但し、 R^{190} :



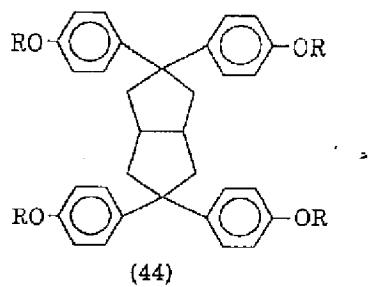
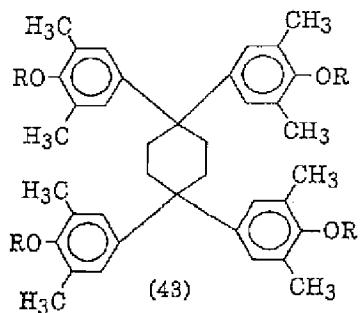
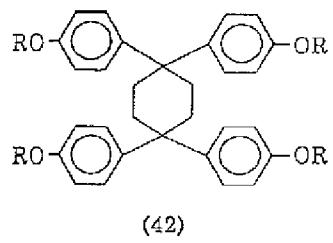
[0121]

[Formula 55]



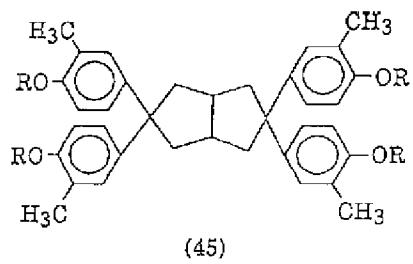
[0122]

[Formula 56]

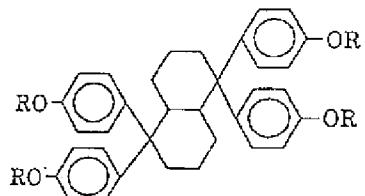


[0123]

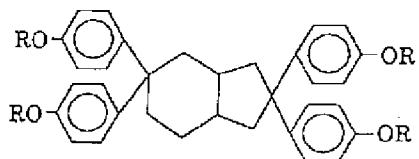
[Formula 57]



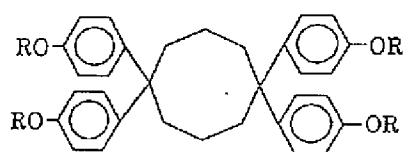
(45)



(46)



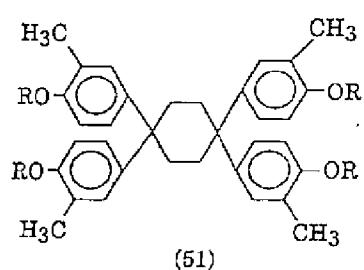
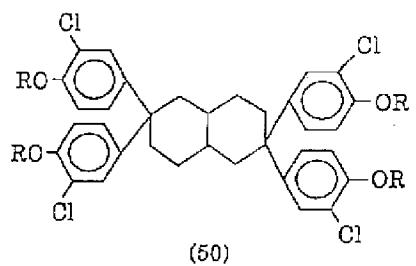
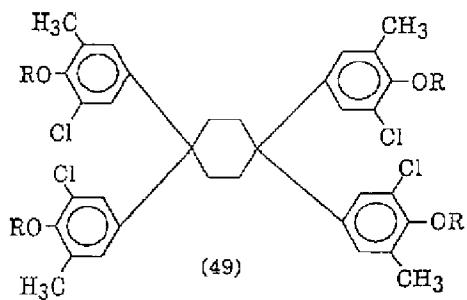
(47)



(48)

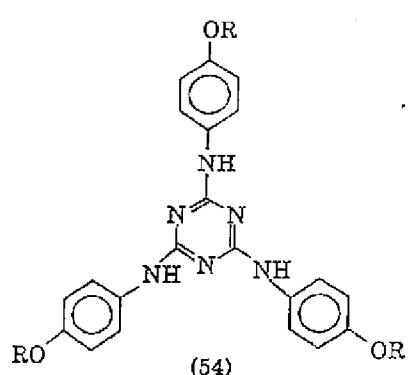
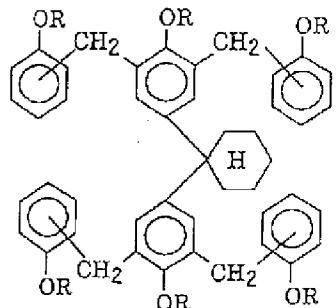
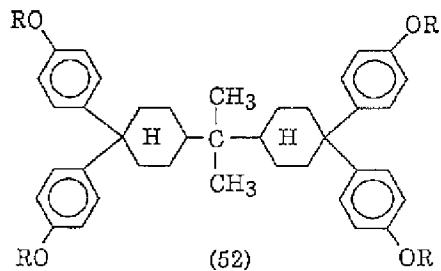
[0124]

[Formula 58]



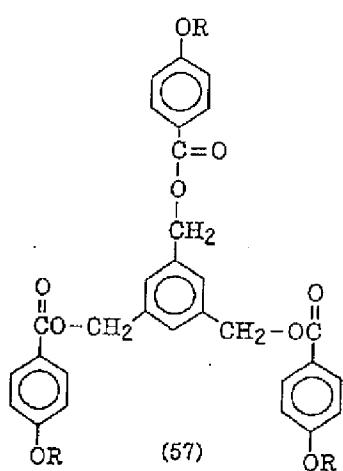
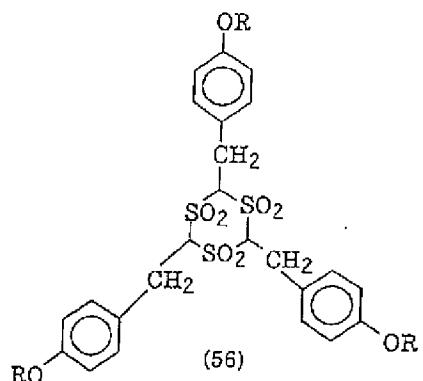
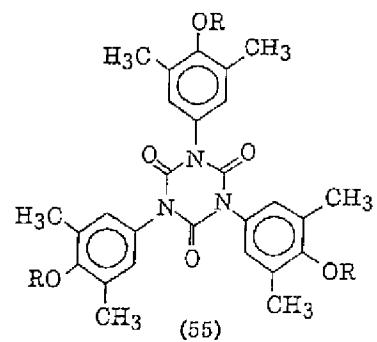
[0125]

[Formula 59]



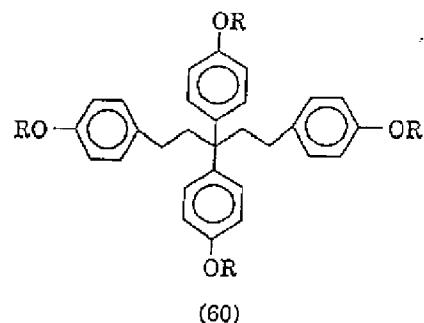
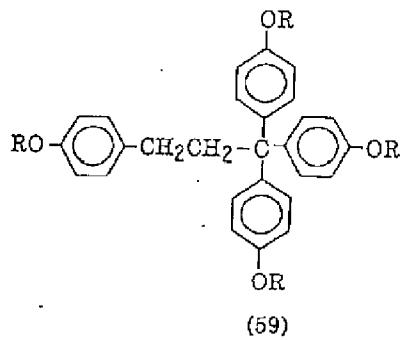
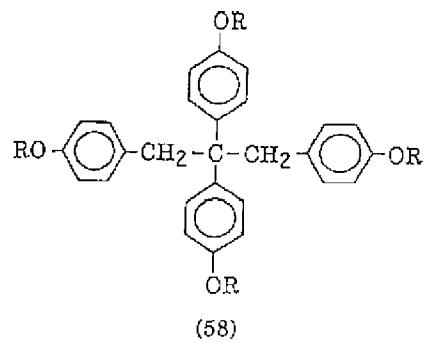
[0126]

[Formula 60]



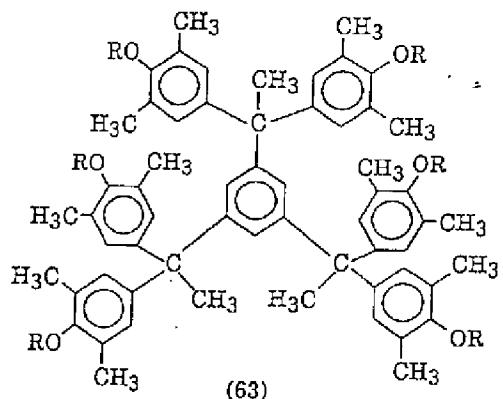
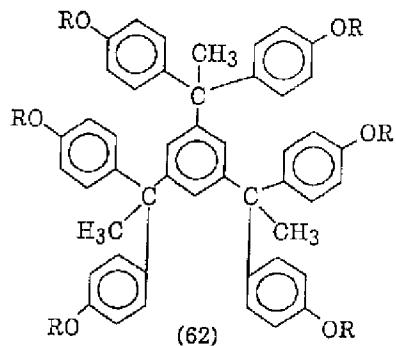
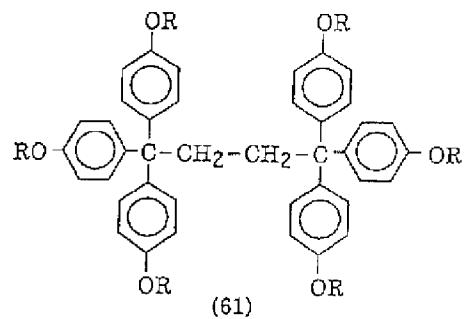
[0127]

[Formula 61]



[0128]

[Formula 62]



[0129]R in compound (1) – (63) is a hydrogen atom, [0130]

[Formula 63]

$\text{---CH}_2\text{-COO-C(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{---CH}_2\text{-COO-C}_4\text{H}_9$ t

$\text{---COO-C}_4\text{H}_9$ t ,

[0131]*****. However, three pieces may be bases other than a hydrogen atom by at least two pieces or structure, and each substituent R may not be the same basis.

[0132]In this invention, when combining with resin, the photo-oxide generating agent, and alkalis soluble resin containing an acidolysis nature group, the addition of the above-mentioned lysis inhibition compound is 50 or less % of the weight of the total-solids weight of a photosensitive composition, and is 35 or less % of the weight of a range more preferably 40 or less % of the weight.

[0133][VI] To the positive type photosensitive composition of ingredient this invention of others which are used for the photosensitive composition of this invention, if needed. The compound etc. which have two or more phenolic OH radicals which promote the solubility over a color, paints, a plasticizer, a surface-active agent, a photosensitizer, an organic base nature compound, and a developing solution can be made to contain.

[0134] A compound which has two or more phenolic OH radicals which can be used by this invention is a with a molecular weight of 1000 or less phenolic compound preferably. Although it is required in a molecule to have at least two phenolic hydroxyl groups, if this exceeds 10, the improvement effect of a development latitude will be lost. Ratio of thickness dependency of a phenolic hydroxyl group and an aromatic ring is large at less than 0.5, and there is a tendency for a development latitude to become narrow. If this ratio exceeds 1.4, the stability of this constituent will deteriorate, it becomes difficult to acquire high resolving power and good thickness dependency, and it is not desirable.

[0135] A desirable addition of this phenolic compound is 2 to 50 % of the weight to alkalis soluble resin, and is 5 to 30 % of the weight still more preferably. In an addition exceeding 50 % of the weight, development residue gets worse, and the new fault that a pattern changes at the time of development occurs, and it is not desirable.

[0136] Such a with a molecular weight of 1000 or less phenolic compound can refer to a method given in JP,4-122938,A, JP,2-28531,A, United States patent 4916210th, and European patent the 219294th grade, and can compound it easily in a person skilled in the art, for example. Although an example of a phenolic compound is shown below, a compound which can be used by this invention is not limited to these.

[0137] Resorcinol, phloroglucine, 2,3,4-trihydroxy benzophenone, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, 2,3,4,3', 4', and 5'-hexahydroxybenzophenone, Acetone pyrogallol condensation resin, fluoroglucoside, 2,4,2', and 4'-biphenyl tetrol, 4,4'-thiobis (1,3-dihydroxy) benzene, 2,2', and 4,4'-tetrahydroxydiphenyl ether, 2,2' and 4,4'-tetrahydroxy diphenyl sulfoxide, 2,2' and 4,4'-tetrahydroxy diphenylsulfone, tris(4-hydroxyphenyl) methane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, a 4,4-(alpha-methylbenzyliene) bisphenol, alpha, alpha', alpha"-tris (4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropyl benzene, alpha, alpha', alpha", alpha"-tris (4-hydroxyphenyl)-1-ethyl-4-isopropylbenzene, 1,2,2-tris(hydroxyphenyl) propane, 1,1,2-tris(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane, 2,2,5,5-tetrakis (4-hydroxyphenyl) hexane, 1,2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane, 1,1,3-tris(hydroxyphenyl) butane, Para [alpha, alpha, alpha', and alpha'-tetrakis (4-hydroxyphenyl)] - Xylene etc. can be mentioned.

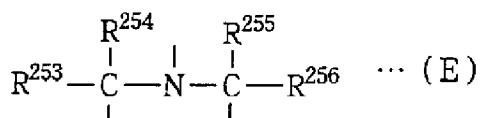
[0138] A desirable organic base nature compound which can be used by this invention is a compound whose basicity is stronger than phenol. A nitrogen-containing basic compound is especially preferred. As desirable chemical environment, following formula (A) – (E) structure can be mentioned.

[0139]

[Formula 64]



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{254} と R^{255} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

[0140]A desirable compound is a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or alkylamino group including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not replaced [substitution or] preferably. As a desirable example, the aminopyridine which is not replaced [the guanidine which is not replaced / substitution or / substitution, or], The aminopyrrolidine which is not replaced [the amino alkyl pyridine which is not replaced / substitution or / substitution or], the inda which is not replaced [substitution or] -- the pyrazole which is not replaced [sol, substitution, or]. The pyrimidine which is not replaced [the pyrazine which is not replaced / substitution or /, substitution or], The amino alkyl morpholine etc. which is not replaced [the amino morpholine which is not replaced / the piperazine which is not replaced / the pyrazoline which is not replaced / the imidazoline which is not replaced / the pyrazine which is not replaced / substitution or /, substitution, or] are mentioned. Desirable substituents are an amino group, an amino alkyl group, an alkylamino group, an amino aryl group, an arylamino group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group,

and a cyano group. As a desirable compound, especially Guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3, - tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-aminopyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, a 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, Although N-(2-aminoethyl) morpholine etc. are mentioned, it is not limited to this.

[0141]These nitrogen-containing basic compounds are independent, or are used together two or more sorts. The amount of nitrogen-containing basic compound used is usually 0.01 to 5 weight section preferably 0.001 to 10 weight section to photosensitive composition (except for solvent) 100 weight section. An effect of this invention is not acquired in less than 0.001 weight sections. On the other hand, when ten weight sections are exceeded, there is a tendency for the development nature of a fall of sensitivity or a non-exposed area to get worse.

[0142]There are fat dye and a basic stain as a suitable color. Specifically Oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, oil green BG, Oil blue BOS and oil blue #603, the oil black BY, Oil black BS, the oil black T-505 (above Orient chemical industry incorporated company make), Crystal Violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), rhodamine B (CI45170B), malachite green (CI42000), methylene blue (CI52015), etc. can be mentioned.

[0143]Sensitivity can be given to i or g line for a photosensitive composition of this invention by making a long wavelength field carry out sensitization from far-ultraviolet [in which adds a spectral sensitization agent which is listed below and a photo-oxide generating agent to be used does not have absorption]. As a suitable spectral sensitization agent, specifically Benzophenone, p,p'-tetramethyldiaminobenzophenone, P,p'-tetraethyl ethylamino benzophenone, 2-chloro thioxanthone, Antron, 9-ethoxyanthracene, anthracene, pyrene, perylene, Phenothiazin, benzyl, an acridine orange, a benzoflavin, Setoflavine T, 9,10-diphenylanthracene, 9-fluorenone, An acetophenone, phenanthrene, 2-nitrofluorene, 5-nitroacenaphthene, Benzoquinone, a 2-chloro-4-nitroaniline, N-acetyl-p-nitroaniline, P-nitroaniline, N-acetyl-4-nitro 1-naphthylamine, PIKURAMIDO, anthraquinone, 2-ethylanthraquinone, 2-tert-butylanthraquinone 1,2-benz Anthraquinone, Although it is 3-methyl-1,3-diaza-1,9-benz anthrone, dibenzal acetone, 1,2-naphthoquinone, a 3,3'-carbonyl screw (5,7-dicarbomethoxycoumarin), coronene, etc., it is not limited to these. It is usable also as an extinction agent of far ultraviolet light of a light source in these spectral sensitization agents. In this case, an extinction agent reduces catoptric light from a substrate, is lessening influence of a multiple echo in a resist film, and reveals an effect of standing wave improvement.

[0144]A photosensitive composition of this invention is melted in a solvent which dissolves each above-mentioned ingredient, and is applied on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl

ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are preferred -- these solvents -- it is used, independent or mixing.

[0145]A surface-active agent can also be added to the above-mentioned solvent. Specifically

Polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene cetyl ether and polyoxyethylene oleylether. Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonyl phenol ether. Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer. Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid ester species, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOPPUEF301, EF303, EF352 (made in new Akita Chemicals), The megger fuck F171, F173 (made by Dainippon Ink), Fluorad FC430, FC431 (made by Sumitomo 3M), Fluorochemical surfactants, such as Asahi guard AG710, the Sir chlorofluocarbon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, and SC106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), Organosiloxane polymer KP341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), an acrylic acid series or methacrylic acid series (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fatty chemistry Industry), etc. can be mentioned. Loadings of these surface-active agents of below the amount part of duplexs are usually one or less weight section preferably per solid content 100 weight section in a constituent of this invention. It may add independently and these surface-active agents can also be added in some combination.

[0146]The above-mentioned photosensitive composition on a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device A spinner, A good resist pattern can be obtained by exposing through a predetermined mask after spreading with suitable coating methods, such as a coating machine, and developing negatives by performing bake.

[0147]As a developing solution of a photosensitive composition of this invention, sodium hydroxide, a potassium hydrate, Inorganic alkali, such as sodium carbonate, a sodium silicate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amines, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyldiethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine. Alkaline aqueous solutions, such as cyclic amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, and PIHERIJIN, can be used. Alcohols and a surface-active agent can also be used for the above-mentioned alkaline aqueous solution, carrying out adequate amount addition.

[0148]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still in detail, thereby, the contents of this invention are not limited.

The synthetic example 1 (composition of example of resin-1)

20 g of polyhydroxy styrene (Nippon Soda VP-8000) was dissolved in THF100ml. 6.7 g of isobutylvinyl ether and 5.4 mg of p-toluenesulfonic acid were added to this, and it was made to react at a room temperature for

16 hours. 3.4 g of triethylamine and 3.2 g of cross linking agents (1) were added to this solution, and it was made to react to it at a room temperature for 70 hours. When 500 ml of water was filled with reaction mixture, the viscous thing deposited. This viscous thing was dissolved in acetone/toluene, and hexane was added to this solution. When the solid obtained by adding hexane was filtered and it dried after removing a supernatant fluid, the example 1 of resin was acquired. (35% of a protection rate, the weight average molecular weight 26000)

[0149]

[Formula 65]



(架橋剤 1)

[0150]The synthetic example 2 (composition of example of resin-2)

28 g of polyhydroxy styrene (Nippon Soda VP-5000) was dissolved in 200 ml of pyridine, and 25g of JI carbonic acid-t-butyl added to this. After making this solution react at 50 ** for 2 hours, 4.2g of cross linking agents (2) were added to this, and it was made to react at a room temperature for 60 hours. When the granular material which filled 120 ml of concentrated hydrochloric acid / water 2L with reaction mixture, and deposited was filtered, it rinsed and it dried, the example 2 of resin was acquired. (30% of a protection rate, the weight average molecular weight 38000)

[0151]

[Formula 66]

[0152]The synthetic example 3 (composition of the resin 1 for comparison)

20 g of polyhydroxy styrene (Nippon Soda VP-8000) was dissolved in THF100ml. 6.7 g of isobutylvinyl ether and 5.4 mg of p-toluenesulfonic acid were added to this, and it was made to react at a room temperature for 16 hours. When 500 ml of 1g of triethylamine / water were filled with reaction mixture, the granular material deposited. When the granular material was filtered, it rinsed and it dried, the resin 1 for comparison was obtained. (35% of a protection rate, the weight average molecular weight 11000)

[0153]

[Formula 67]

[0154] The synthetic example 4 (composition of the resin 2 for comparison)

28 g of polyhydroxy styrene (Nippon Soda VP-5000) was dissolved in 200 ml of pyridine, and 25g of JI carbonic acid-t-butyl added to this. This solution was made to react at 50 ** for 2 hours. When the granular material which filled 120 ml of concentrated hydrochloric acid / water 2L with reaction mixture, and deposited was filtered, it rinsed and it dried, the resin 2 for comparison was obtained. (30% of a protection rate, the weight average molecular weight 1-1000)

[0155]

[Formula 68]

[0156]Resist was prepared using the compound shown in Examples 1–4 and the comparative example 1 – the example of the 4 above-mentioned composition. The formula at that time is shown in the following table 1

[0157]

[Table 1]

[0158]The cable address of the thing except having illustrated as an example among the compounds used in Table 1 was shown in the notes of Table 1. Although the compound used as a lysis inhibition agent is illustrated as an example (18), the acidolysis nature group shown by R in it is t-butylloxy KAUBO nil methyl group.

[Preparation of a photosensitive composition and evaluation] 4-dimethylaminopyridine was added to each raw material shown in table-1, and it dissolved in 9.5 g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, it filtered with a 0.2-micrometer filter, and the resist solution was created. Using the spin coater, this resist solution was applied on the silicon wafer, was dried with the vacuum absorption type hot plate for 90 ** 120 seconds, and the resist film of 0.83 micrometer of thickness was obtained. It exposed by using a 248nmKrF excimer laser stepper (NA=0.42) for this resist film. A 90 ** vacuum absorption type hot plate performed heating for 60 seconds immediately after exposure, respectively, and it was immediately immersed for 60 seconds in tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution 2.38%, and rinsed and dried with water for 30 seconds. Thus, respectively, the profile of the pattern on the obtained silicon wafer, sensitivity, resolution, and line width change were evaluated as follows, and were compared. The result was also shown in Table 1.

[0159][Sensitivity] Sensitivity was defined with the light exposure reproducing a 0.40-micrometer mask pattern.

[Resolution] Resolution expresses the marginal resolution in the light exposure reproducing a 0.40-micrometer mask pattern.

[Film decrease] Measurement and an appraisal method were indicated on the note of Table 1.

As for the positive type photosensitive composition of the result of Table 1 to this invention, it turns out that it is the photosensitive composition which there is no line width change even if it carries out after [PEB] temporality to the comparative examples 1 and 2, had high sensitivity and high resolving power, also had few dissolution losses (film decrease) of the resist film of an unexposed part, and was excellent in them.

[0160]

[Effect of the Invention]By the positive type photosensitive composition of this invention containing the resin by which the bridge was constructed over polymer backbone with the acidolysis group of the specific structure having contained the 3rd class carbon group, the resolution of a minute pattern is high, and it is a dissolution loss (film decrease) of the resist film of an unexposed part. Moreover, little resist without the fall of sensitivity is obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-109631

(43)公開日 平成11年(1999)4月23日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/039

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 25/18

H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

G 0 3 F 7/039

6 0 1

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 25/18

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 49 頁)

(21)出願番号

特願平9-272803

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日

平成9年(1997)10月6日

(72)発明者 小玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57)【要約】

【課題】露光を受けない部分と露光された部分のアルカリ溶液に対する溶解速度を差を増大させ、それによって、微細パターンの解像力を向上させ、未露光部の膜減りが少なく、しかも感度の低下を伴わない感光性組成物を提供すること。

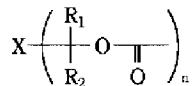
【解決手段】(A)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(B)3級炭素基を含んだ特定構造の酸分解性基でポリマー主鎖が架橋されている酸分解性樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(B) 下記の式〔I〕に示される酸分解性基でポリマー主鎖が架橋されている酸分解性樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。式〔I〕

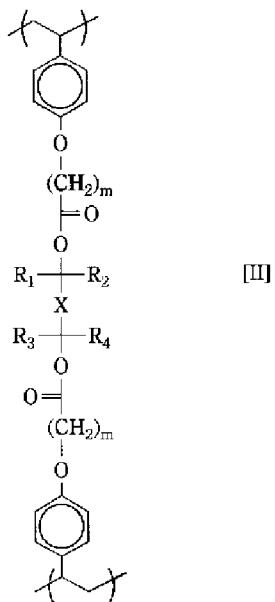
【化 1】



式中、R₁、R₂は同一でも異なっていてもよく直鎖、分岐、環状アルキル基、置換していてもよいアラルキル基、置換していてもよいアリール基を示す。R₁、R₂のうち2つ以上が結合して単環あるいは多環を形成してもよい。Xは単結合、置換していてもよいアリーレン基、置換していてもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基、置換していてもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルケニレン基、アルキニレン基、置換していてもよいアラルキレン基またはこれらのうち2種以上を含んでもよい2価又は3価の有機基を示す。nは2または3を示す。

【請求項2】 酸分解性樹脂が下記式〔II〕で示される構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。

【作2】

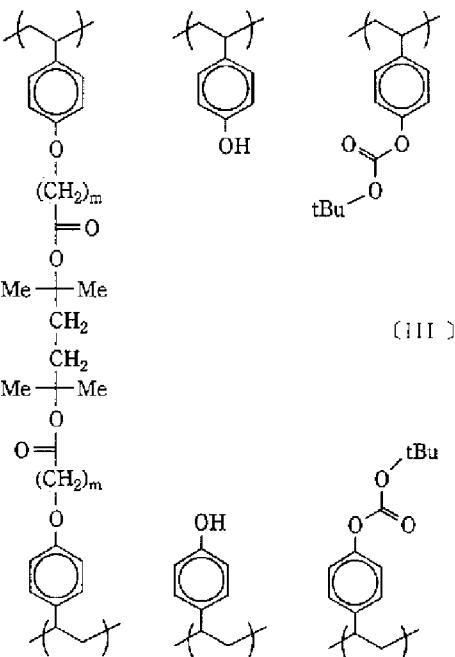


式中、 m は、0又は1であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、式〔I〕における R_1 及び R_2 と同義であり、 X は、式〔I〕における X と同義である。

【請求項3】 酸分解性樹脂が下記式〔III〕で示される構造単位をすべて含有する樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性組成物

【化3】

6



20 式中、mは、0又は1、Aは水素原子、アシル基、アシロキシ基、置換していてもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、アルコキシ基、酸分解性基を示す。2種以上の酸分解基が含まれていてもよい。R₁、R₂、R₃ 及びR₄ は、式〔I〕におけるR₁及びR₂と同義であり、Xは、式〔I〕におけるXと同義である。

【請求項4】 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量300以下の中分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1～3に記載の感光性組成物

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性組成物に関するものであり、とくに半導体回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶ディスプレーパネルの製造及びその他のマイクロフォトファブリケーション工程に用いる化学增幅型ポジ型レジスト組成物に関するものである。

40 [0 0 0 2]

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が従来から用いられてきた。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」が米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の組み合わせ例がトンプソン「イント

ロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィー」(L. F.Thompson「Introduction to Microlithography」)

(ACS出版、No. 2, 19号、p112~121)に記載されている。このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用しており、ナフトキノンジアジドが光照射を受けるとカルボン酸を生じて溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるという特性を持つ。

【0003】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.8 μm~2 μm程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。この必要な解像力を達成するためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテープーのついたパターンしか得られない。

【0004】この問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学增幅系レジスト組成物である。化学增幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0005】この例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO, N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシリイミノ炭酸化合物化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-3

7549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0006】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下で加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sce., 23巻、10102頁(1983); ACS.Sym.242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0007】上記ポジ型化学增幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物(光酸発生剤)、及び酸によって分解する基(酸分解性基と呼ぶ)を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学增幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0008】本発明は、上記の化学增幅型レジストの欠点を改善して、実用性能を向上させることにあるが、いずれにしても化学增幅系ポジ型レジストの基本的な要件は、露光を受けない限り溶解性が十分に阻止されており、露光を受けた結果として酸が存在すると溶解阻止能が失われて溶解速度が高まるのであり、この要件を満たすなら、当然ながら、両者の溶解速度の差が増大して解像力の向上、未露光部分の溶解ロス(膜減り)の防止、パターン形状の高精度化が可能になる。この観点から、上記した酸との反応により分解してアルカリ可溶性となる基を有する樹脂に関してt-ブキシ基を酸不安定基とする樹脂(D.A.Conlonほか、Macromolecules, 22巻, 509頁(1989))、テロラヒドロピラニルエーテル基を酸不安定基とする樹脂(林ほか、ACS Polymer Material Science and Engineering, 61巻, 417頁(1989))、トリメチルシリルエーテル基を酸不安定基とする樹脂(村田ほか、J. Photopolymer Science and Technology, 5巻, 79頁(1992))、カルボン酸エーテル酸不安定基とする樹脂(堀部ほか、Proceedings, SPIE, 2483号, 61頁(1995))など数多くの研究や出願が行われてきたが、現状においては、露光部と未露光部との溶解速度

の差がなお十分とはいはず、一層の向上が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、露光を受けない部分と露光された部分の溶解速度を差を増大させ、それによって、微細パターンの解像力が向上し、未露光部の膜減りが少なく、しかも感度の低下を伴わない感光性組成物を提供することである。

【0010】

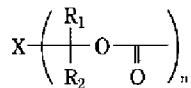
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題の解決手段を観察検討した結果、酸により分解する特定の部分構造を有する樹脂を感光性組成物の構成成分として用いることによって、感光性組成物に高解像力が付与され、上記の課題を解決出来ることを見いだして、本発明を達成するに至った。即ち、本発明は、下記構成である。

【0011】1. (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(B) 下記の式〔I〕に示される酸分解性基でポリマー主鎖が架橋されている酸分解性樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

式〔I〕

【0012】

【化4】



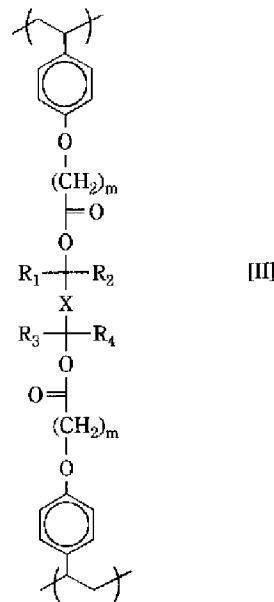
【0013】式中、R₁、R₂は同一でも異なっていてもよく直鎖、分岐、環状アルキル基、置換していてもよいアラルキル基、置換していてもよいアリール基を示す。R₁、R₂のうち2つ以上が結合して単環あるいは多環を形成してもよい。Xは単結合、置換していてもよいアリーレン基、置換していてもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基、置換していてもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルケニレン基、アルキニレン基、置換していてもよいアラルキレン基またはこれらのうち2種以上を含んでもよい2価又は3価の有機基を示す。nは2または3を示す。

2. 酸分解性樹脂が下記式〔II〕で示される構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする上記1に記載の感光性組成物。

式〔II〕

【0014】

【化5】



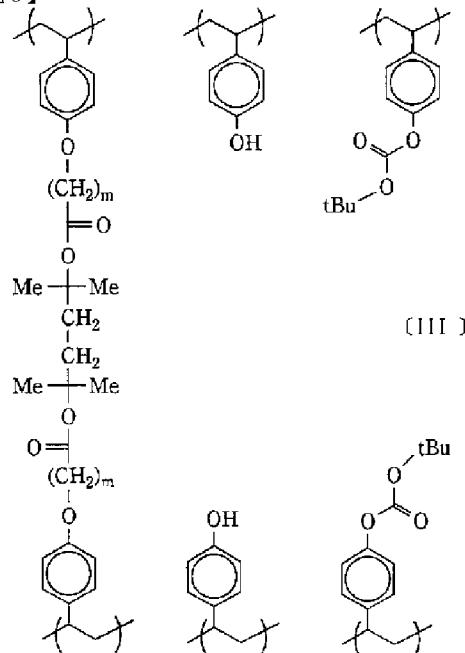
【0015】式中、mは0又は1であり、R₁、R₂、R₃及びR₄は、式〔I〕におけるR₁及びR₂と同義であり、Xは、式〔I〕におけるXと同義である。

【0016】3. 酸分解性樹脂が下記式〔III〕の各構造式で示される構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする上記1又は2に記載の感光性組成物。

式〔III〕

【0017】

【化6】



【0018】式中、mは、0又は1、Aは水素原子、アシル基、アシロキシ基、置換していてもよくヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、アルコキシ基、酸分解性基を示す。2種以上の酸分解基が含まれていてもよい。R₁、R₂、R₃及びR₄は、式

〔I〕におけるR₁及びR₂と同義であり、Xは、式〔I〕におけるXと同義である。

【0019】4. 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中の溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記1～3に記載の感光性組成物。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明に感光性組成物に使用する各成分化合物について詳細に説明する。

【0021】〔I〕ポリマー主鎖が式〔I〕で示される酸分解基で架橋されている本発明の酸分解性樹脂まず、本発明の樹脂の特徴である酸分解性の架橋基について説明する。式〔I〕において、R₁及びR₂のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などの炭素数1～8個の直鎖、分岐あるいは環状のものがあげられる。置換していくてもよいアルキル基としては、ベンジル基、フェニチル基など炭素原子数7～9個のものが挙げられる。また、置換していくてもよいアリール基としては、フェニル基、アントラセニル基、ナフチル基などである。R₁及びR₂のアラルキル基、アリール基、Xのアリーレン基、アラルキレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホロミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン基、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0022】Xのアルキレン基としては、エチレン基、1、4-ブチレン基、1、4-シクロヘキシレン基など直鎖、分岐あるいは環状の炭素数1～10のものが挙げられる。置換していくてもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルケニレン基としては、エチニレン基、1、4-ブチニレン基、シクロヘキセニレン基など、また、アルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基などが挙げられ、それらのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基の好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホリミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。Xが、置換していくてもよいアリーレン基の場合の例としては、フェニレン基、ナフチレン基である。置換していくてもよいアラルキレン基としては、フェニルメチレン基、2、2-フェネチレン基などがそれぞれ挙げられる。

【0023】上記の各置換基の例としては、アルキル基及びアルコキシ基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、オクチル基、

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、t-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-オクチルオキシ基などの炭素数1～8個の直鎖、分岐あるいは環状のものがあげられる。アシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。スルホニルアミノ基としてはメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基など炭素数1～4のスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基のような置換又は無置換のベンゼンスルホニルアミノ基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など炭素数1～8のアルコキシカルボニル基が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げができる。また、R₁及びR₂の一方又は両方がXとともにアダマンチル基、シクロヘキシル基などの脂環式又は縮合脂環式基を形成してもよい。

【0024】本発明の樹脂は、式〔II〕に示す部分構造を有していることが好ましい。式〔II〕及び式〔III〕において、R₁、R₂、R₃、R₄及びXで表される各基の具体的な内容は、上記式〔I〕のR₁、R₂及びXの説明で述べたものと同じである。また、式〔III〕のAは、水素原子、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などのアシル基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシロキシ基、置換していくてもよくヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、アルコキシ基、酸分解性基を示し、2種以上の酸分解基が含まれていてもよい。置換していくてもよくヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基及びアルコキシ基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、オクチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、t-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-オクチルオキシ基などの炭素数1～8個の直鎖、分岐あるいは環状のものがあげられる。Aが酸分解性基である場合、その具体的な内容は、後に「〔III〕本発明の酸分解性架橋基を有する樹脂と併用できるその他の酸分解性基を有する樹脂」の項で説明する酸分解性基と同じである。

【0025】本発明の樹脂における主鎖を形成する樹脂はアルカリ可溶性基を含有する樹脂である。アルカリ可溶性基としては水酸基、フェノール性水酸基、アミド基、スルホニアミド基、イミド基、スルホンイミド基、N-ヒドロキシイミド基、N-ヒドロキシアミド基、ヒドロキシカルボニル基、ヒドロキシスルホニル基などがあげられるがこれらに限定されるものではない。これらアルカリ可溶性基の2種以上を含有してもよい。主鎖を

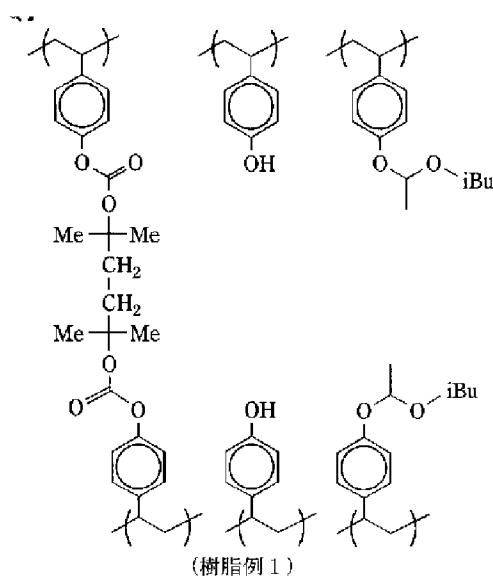
形成する樹脂はそのアルカリ可溶性基の全てまたは一部が酸分解性基で保護されていることが好ましい。これにより露光部に発生した酸による架橋部位の切断と同時に酸分解基の脱保護が起り、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度差をより大きくできる。

【0026】主鎖を形成する樹脂(架橋される前の樹脂)の好ましい酸分解基のアルカリ可溶性基に対する割合は、1~80%、更に好ましくは5~60%である。好ましい酸分解基としてはアセタール基、ケタール基、3級アルキルオキシカルボニル基、3級アルキルエーテル基、3級アラルキルオキシカルボニル基、3級アルキルエステル基、3級アラルキルエステル基、シリルエーテル基、ベンジルエーテル誘導体、テトラヒドロフラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基などがあげられるがこれらに限定されるものでない。主鎖を形成する樹脂(架橋される前の樹脂)の好ましい分子量は重量平均分子量で1000~100000であり、より好ましくは3000~50000である。本発明の樹脂(架橋された樹脂)の好ましい分子量は重量平均分子量で5000から300000であり、より好ましくは10000~200000である。本発明の樹脂における酸分解性架橋基の好ましい導入率は、主鎖を形成する樹脂のモノマー単位数に対して、平均で0.1~30%であり、より好ましくは0.5~20%、さらに好ましくは1~10%である。また、本発明の樹脂は上記以外の構造単位を含んでもよく、含む場合その量はモノマー比で樹脂の30%以下で、好ましくは10%以下である。以下に、本発明に用いられる酸分解性の架橋基を有する樹脂の具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されることはない。また、下記の樹脂の具体例において各繰り返し構造単位の比率は上記した組成比で自由に変更できる。

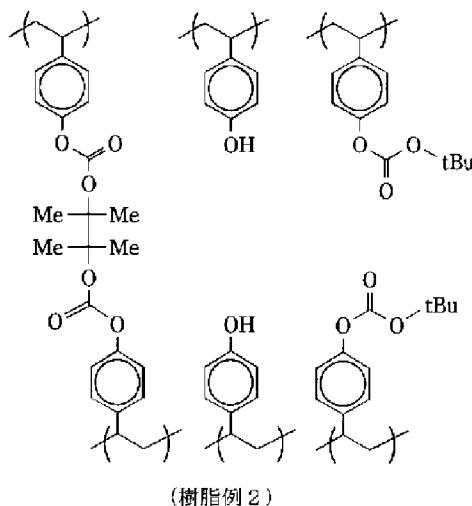
【0027】

【化7】

10



20



【0028】

【化8】

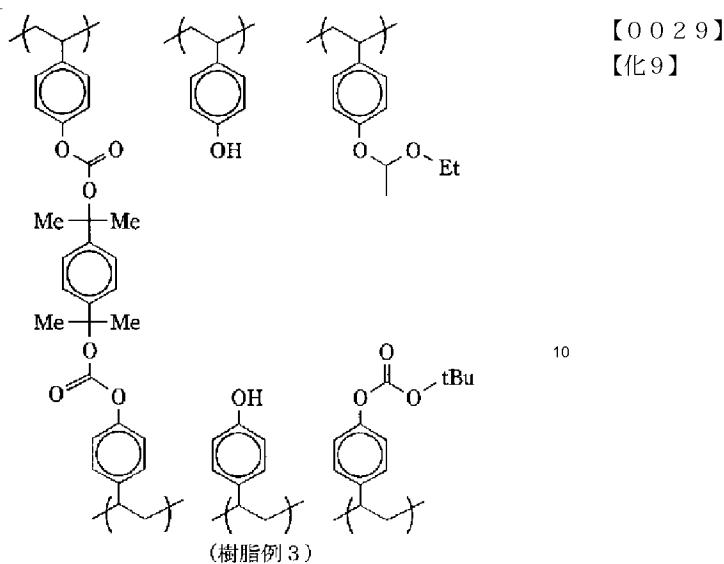
30

40

50

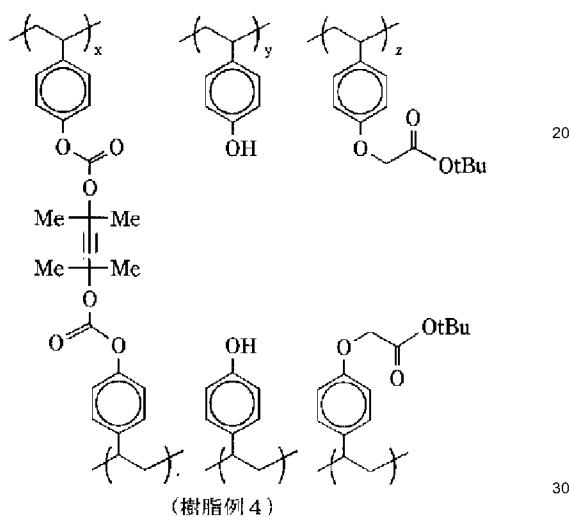
11

12



(樹脂例3)

10



(樹脂例4)

20

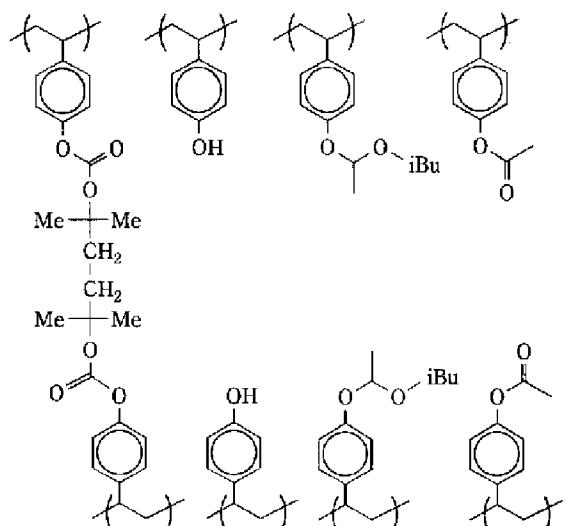
30

40

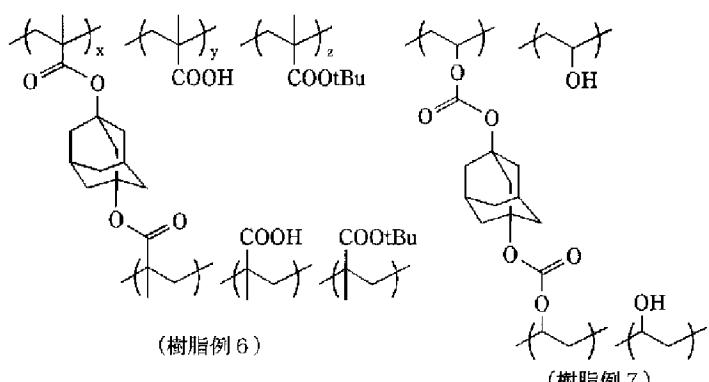
50

13

14



(樹脂例 5)



(樹脂例 6)

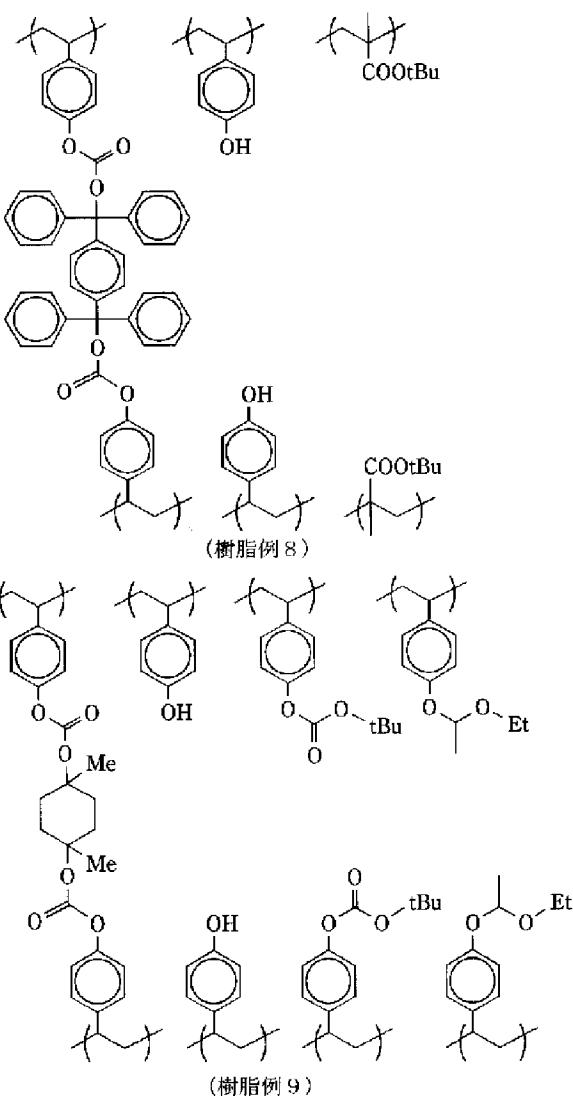
(樹脂例 7)

【0030】

30 【化10】

15

16

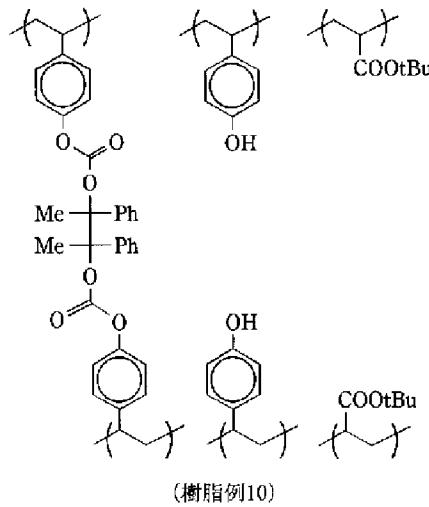


【0031】

【化1_1】

【0032】

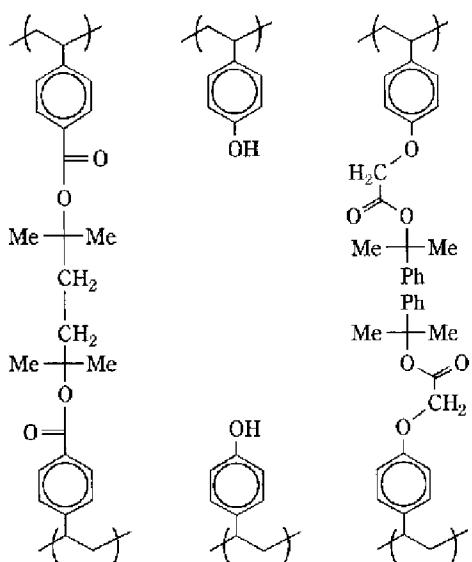
【化1_2】



40

50

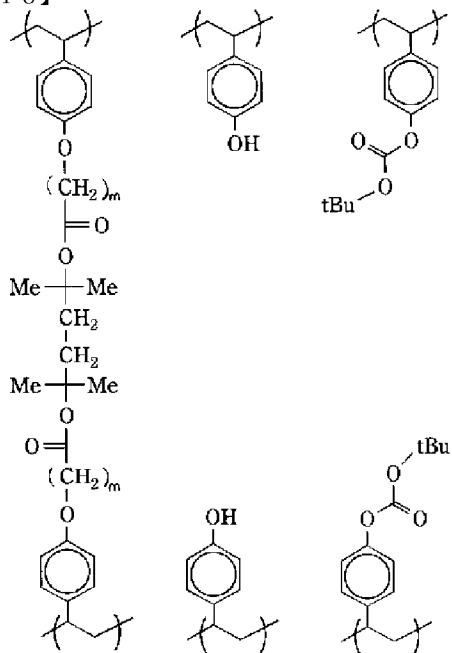
17



(樹脂例11)

【0033】

【化13】



(樹脂例12)

【0034】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、t-Bu基はt-ブチル基、i-Bu基はi-ブチル基を示す。を表す。本発明に使用される式〔II〕で表される化合物は、1種あるいは2種以上を併用して用いてよい。

【0035】以上で本発明の酸分解基を架橋基として有する樹脂の説明を終わり、次に本発明のもう一つの構成成分である光酸発生剤及び本発明の感光性組成物に添加してもよいその他の成分について順次説明する。

18

【0036】〔II〕活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物

本発明において、上記の酸により分解する基を有する樹脂と組み合わせて用いられる活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物（以後光酸発生剤という）について述べる。

【0037】本発明に適用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0038】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem.&Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第10 4,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J.Org.Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.R.

eichmanis etal, J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 2 3, 1(1985)、Q.Q.Zhu etal, J.Photochem., 36, 85, 39, 317(1 987)、B.Amit etal, Tetrahedron Lett., (24) 2205(197 3)、D.H.R.Barton etal, J.Chem Soc., 3571(1965)、P.M.Collins etal, J.Chem. SoC., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstei etal, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker etal J.Am.Chem.Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman etal, J.Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan etal, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins etal, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 532(1972)、S.Hayase etal, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis etal, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 1 30(6)、F.M.Houlihan etal, Macromolecules, 21, 2001(198 8)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535 号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,7 10号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-1 33022号等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有す る光酸発生剤、M.Tunooka etal, Polymer Preprints Ja pan, 35(8)、G.Berner etal, J.Rad.Curing, 13(4)、W.J.Mij s etal, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Aachi etal, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許 第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115 号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605 号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-2457 56号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化 合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を 挙げることができる。

【0039】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した 化合物、たとえば、M.E.Woodhouse etal, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas etal, J.Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondoetal,Makromol.Chem., Rap id Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamadaetal,Makromol.Che m., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello etal,J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第 3,849,137号、ドイツ特許第3914407号、特開昭63-26653 号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63- 146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、 特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

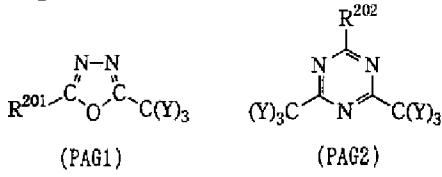
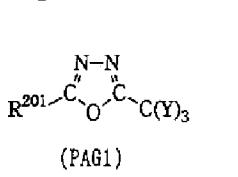
【0040】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(198 0)、A.Abad etal, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、 D.H.R.Barton etal, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国 特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光 により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0041】上記併用可能な活性光線または放射線の照 射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効 に用いられるものについて以下に説明するが、本発明に 用いられる光酸発生剤はこれらに限定されない。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PA G 2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0042】

【化14】

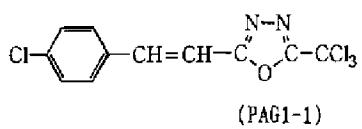


【0043】式中、R²⁰¹ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰² は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

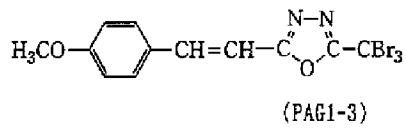
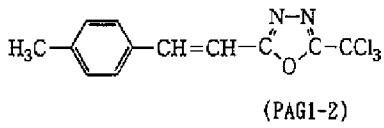
【0044】

【化15】

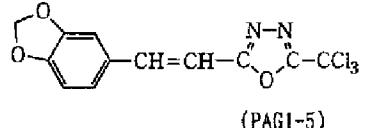
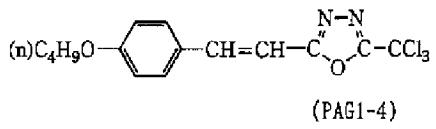
21



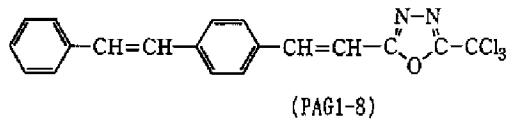
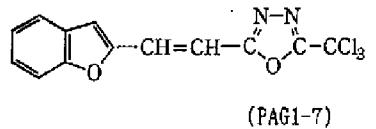
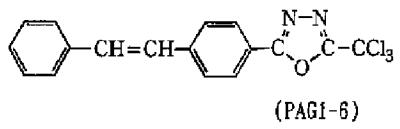
【0045】
【化16】



10



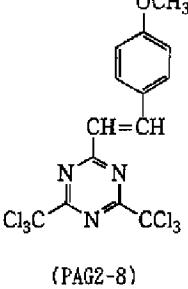
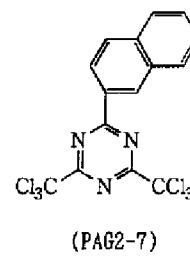
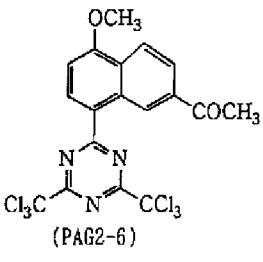
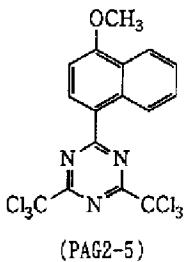
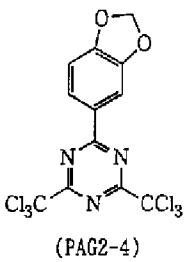
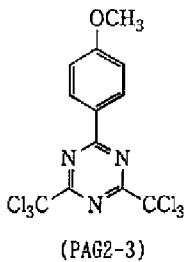
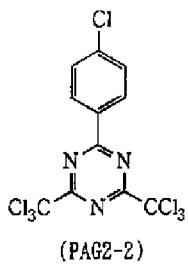
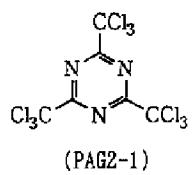
20



30

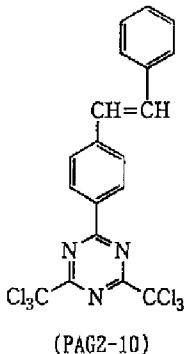
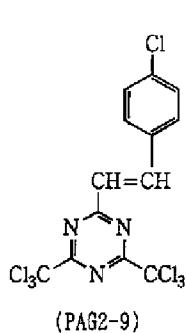
40

50



【0046】

【化17】



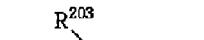
【0047】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0048】

【化18】



(PAG3)



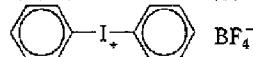
(PAG4)

【0049】ここで式A^{r1}、A^{r2}は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。
40

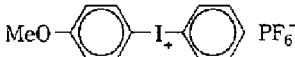
【0050】R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ

基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

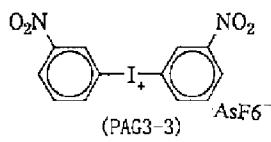
【0051】 Z^- は対アニオンを示し、例えば $B F_4^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $S i F_6^{2-}$ 、 $C l O_4^-$ 、 $C F_3 S O_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペントフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニ



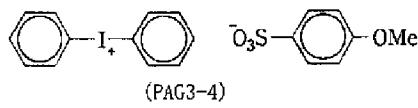
(PAG3-1)



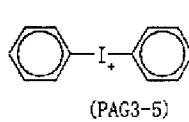
(PAG3-2)



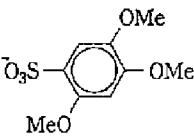
(PAG3-3)



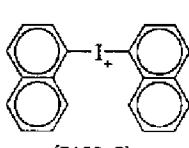
(PAG3-4)



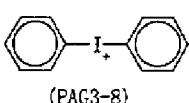
(PAG3-5)



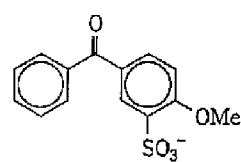
(PAG3-6)



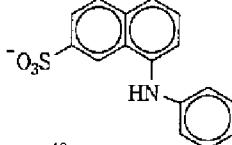
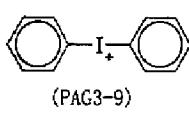
(PAG3-7)



(PAG3-8)



40



オン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0052】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび $A r^1$ 、 $A r^2$ はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0053】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

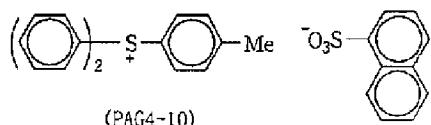
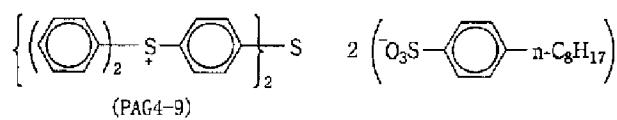
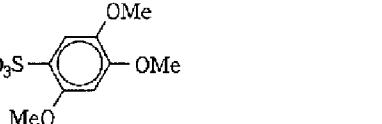
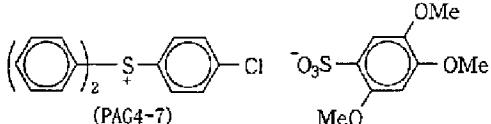
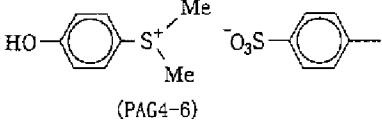
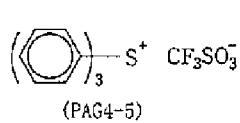
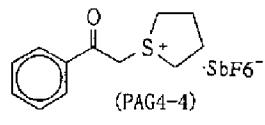
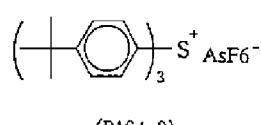
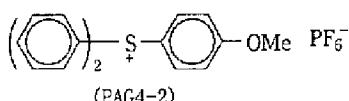
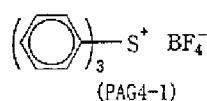
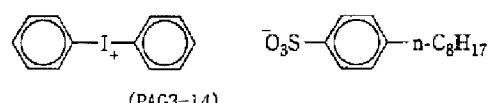
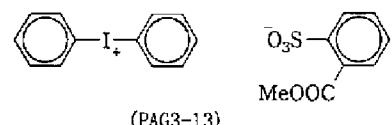
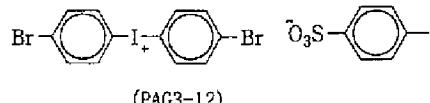
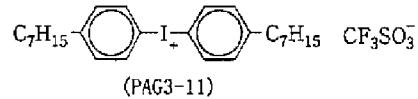
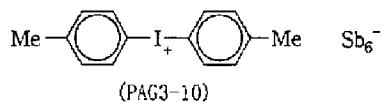
【0054】

【化19】

【0055】

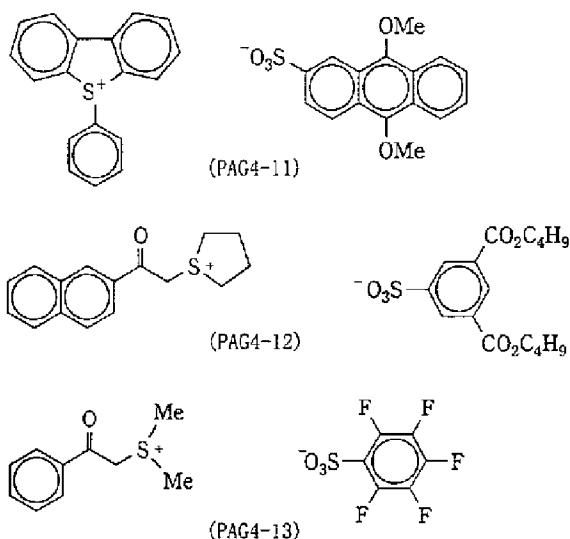
【化20】

27



【0057】

【化22】

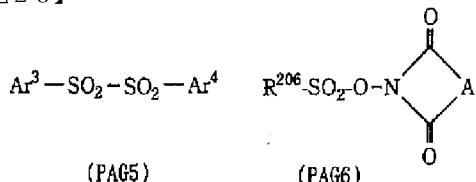


【0058】一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L.Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethas et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V.Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0059】(3) 下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体、又は下記一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0060】

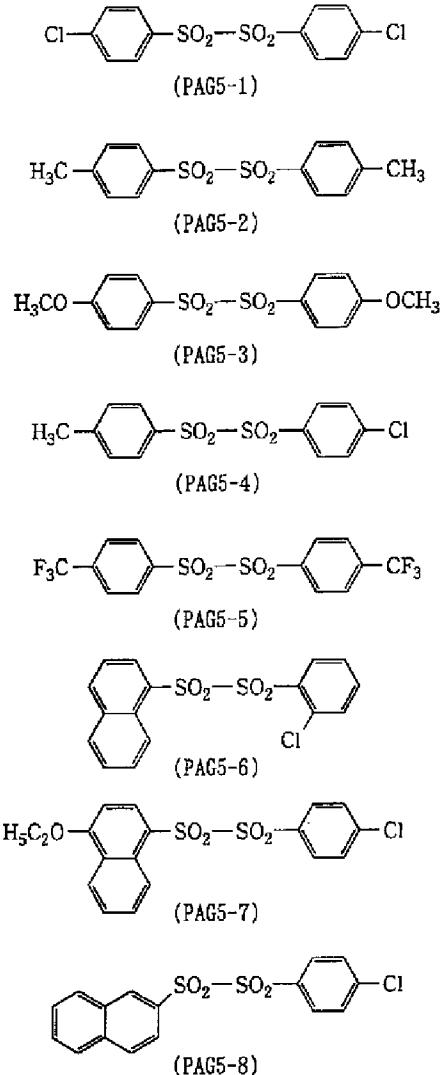
【化23】



【0061】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

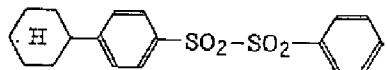
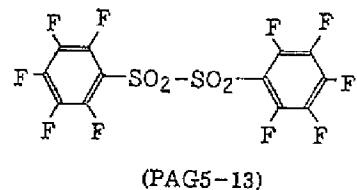
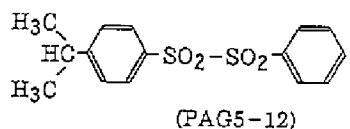
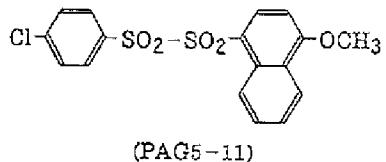
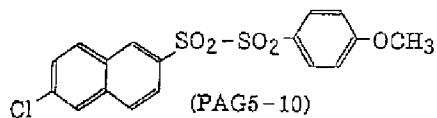
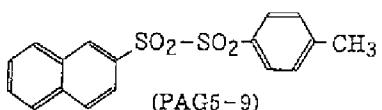
【化24】



【0063】

【化25】

31



10

32

【0064】
【化26】

20

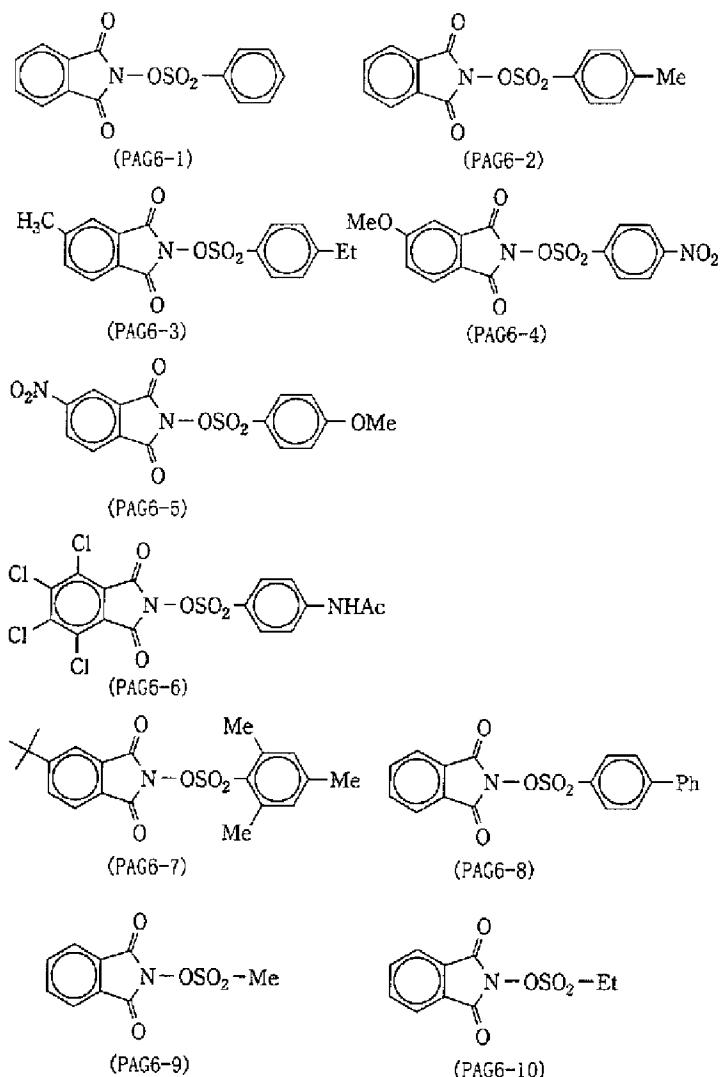
30

40

50

33

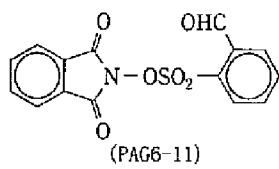
34



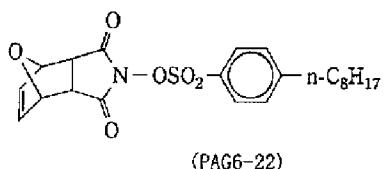
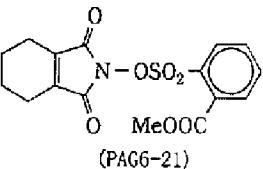
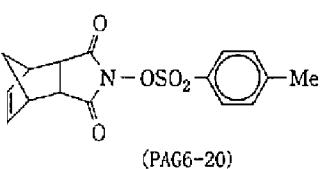
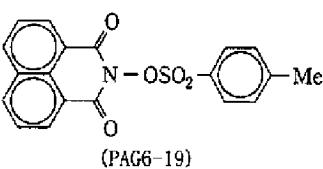
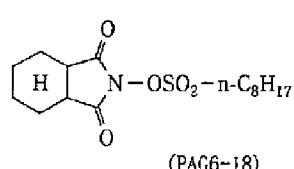
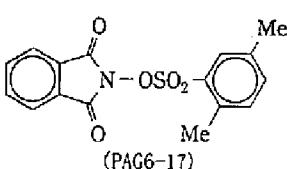
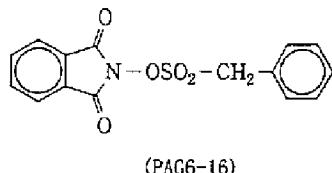
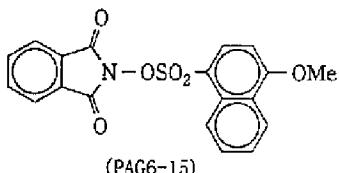
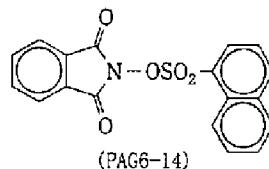
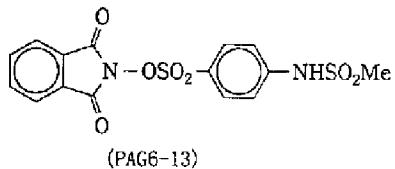
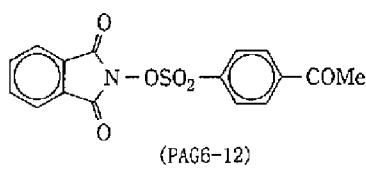
【0065】

【化27】

35



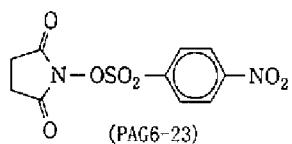
36



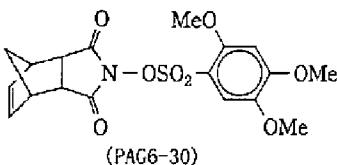
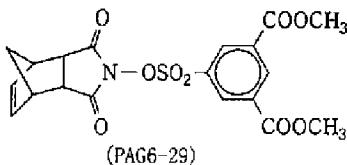
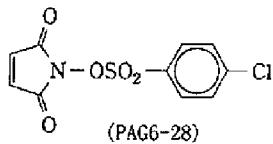
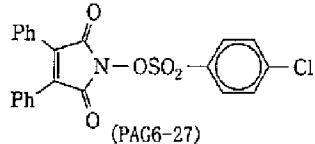
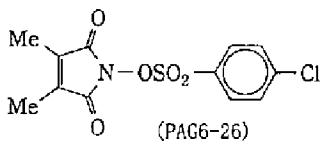
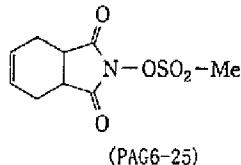
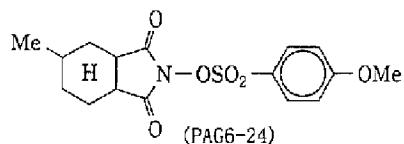
【0066】

【化28】

37



38



20

【0067】本発明の感光性組成物において上記の光酸発生剤の含量は、感光性組成物の全固形物に対して0.1～20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%が適当であり、より好ましくは0.8～7重量%である。

【III】本発明の酸分解性架橋基を有する樹脂と併用できるその他の酸分解性基を有する樹脂
本発明においては、化学增幅型レジストを形成する感光性組成物の構成成分として、前記した本発明の酸分解性架橋基を有する樹脂のほかに、他の酸分解性基を有する樹脂を併用してもよい。併用できる樹脂は、従来から知られている、主鎖または側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する任意の樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す(R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 及び A_r は後述のものと同義)。

【0068】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基で

ある。特に好ましくはアセタール基である。

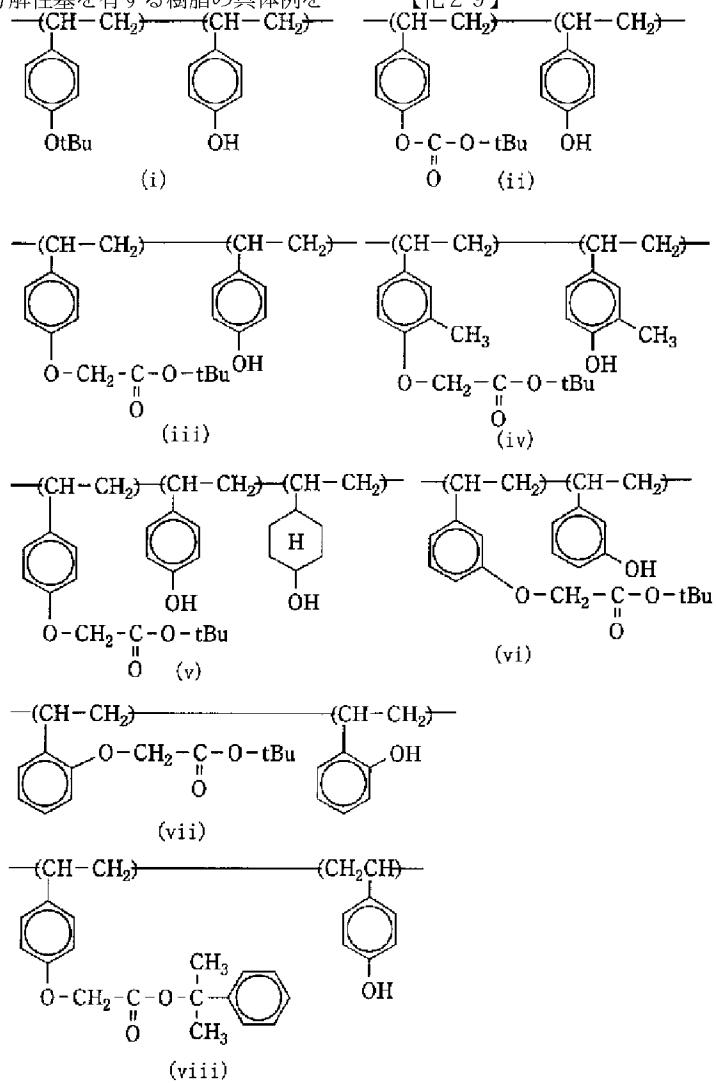
【0069】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0070】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23°C)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(ここでAはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が20～90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0071】本発明において酸分解性架橋基を有する樹脂と併用できる酸分解性基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合した

アルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

【0072】本発明に使用される酸分解性架橋基を有する樹脂と併用できる酸分解性基を有する樹脂の具体例を



以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0073】

【化29】

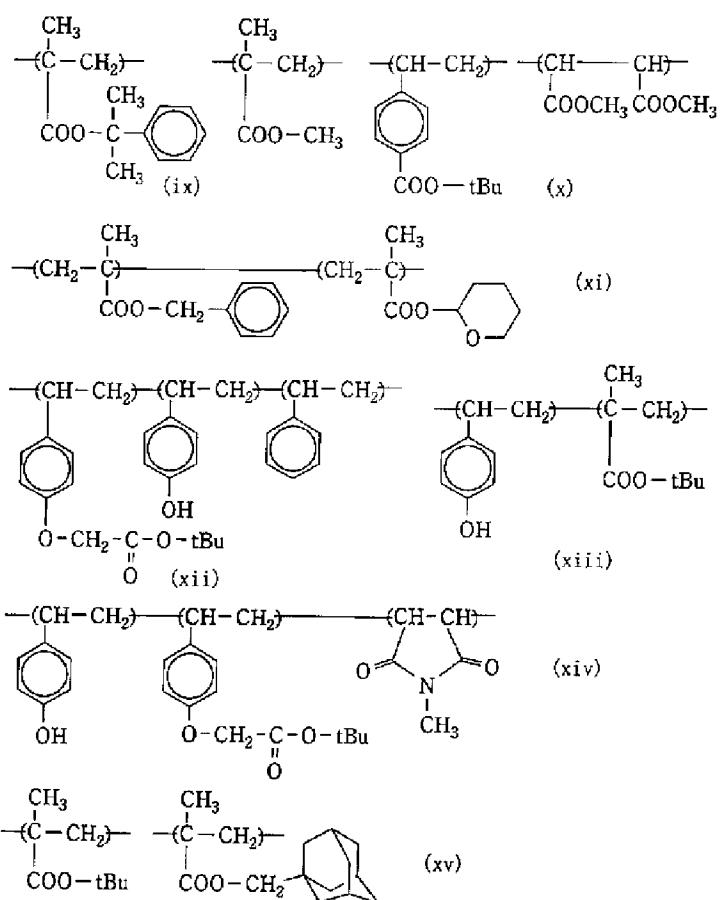
【0074】

【0074】

【化30】

41

42



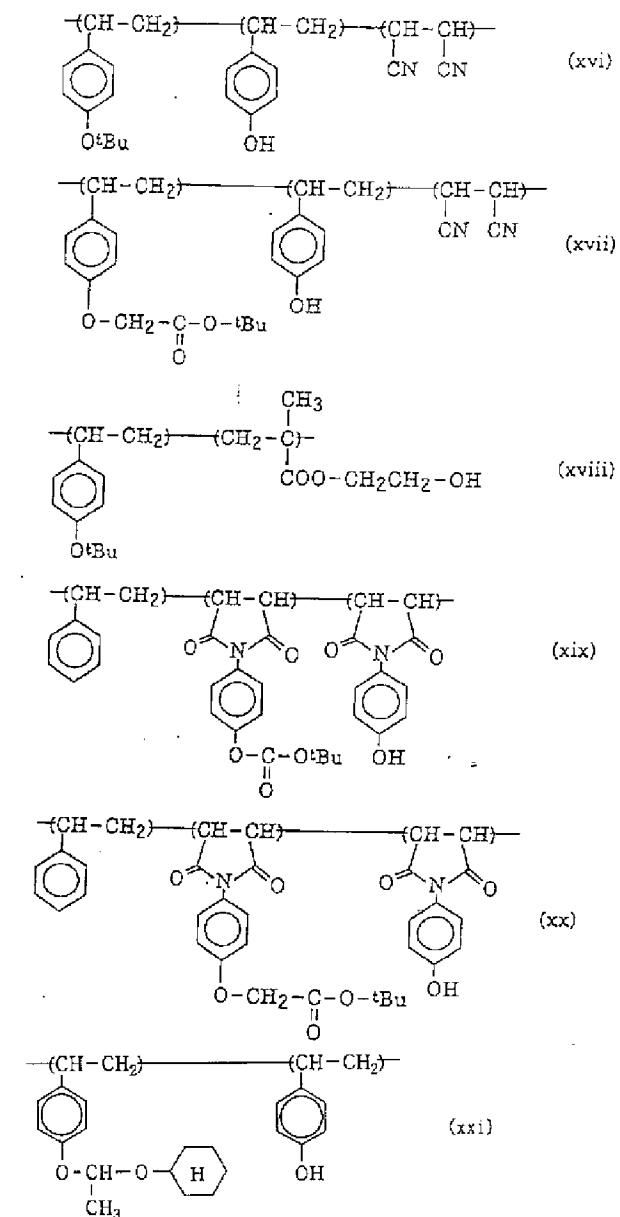
【0075】

【化31】

30

40

50



【0076】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、B/(B+S)で表される。含有率は好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.10~0.50である。B/(B+S)>0.7ではPEB(露光後の熱処理)後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、B/(B+S)<0.01では、パターン側壁に顕著に定波が残ることがあるので好ましくない。

【0077】酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~300,000の範囲

であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、300,000を越えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0078】また、酸分解性架橋基を有する樹脂と併用してよい酸分解性基を有する樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。本発明の酸分解性架橋基を有する樹脂とそれと併用してもよい樹脂を合わせた酸分解性架橋基を有する樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として40~99重量%、好ましくは60~98重量%であり、そのうち酸分解性架橋基を有する樹脂は、上記の併用してよい樹脂の添加量と同量以上であり、好ましくは70~100%，より好ましくは8

0から100%である。

【0079】更に、アルカリ溶解性を調節するために、感光性組成物の中に光酸発生剤、酸分解性基含有樹脂とともに、後記する酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合しても良く、あるいは酸分解性低分子溶解阻止化合物を混合しても良い。

【0080】〔IV〕本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂

本発明において、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂ともいう）を用いてもよい。本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトシーピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハログンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物（例えば、5~30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等）もしくはO-アシル化物（例えば、5~30モル%のo-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0081】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノ

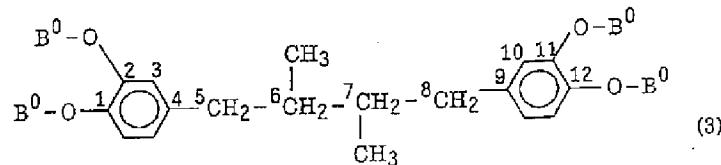
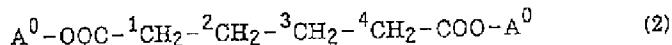
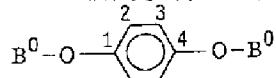
ール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0082】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0083】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~200000、より好ましくは10000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、その20重量%以下である。

【0084】〔V〕本発明に使用される低分子酸分解性溶解阻止化合物

本発明において、低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いてもよい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは



酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$, $-\text{O}-\text{B}^0$

【0086】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500～3,000、更に好ましくは1,000～2,500である。

【0087】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{COO}-\text{O}-\text{A}^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{06} は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{01} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 R^{01} ～ R^{03} の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 R^{01} ～ R^{03} 、及び R^{04} ～ R^{06} の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}-$ は単環もしくは多環の置換基を有していて

少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)，(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0085】

【化32】

(1)

(2)

(3)

も良い2価以上の芳香族基を示す。

【0088】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、40 ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・s e c-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・

プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0089】酸分解性基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

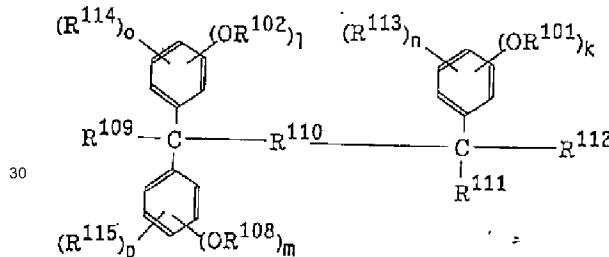
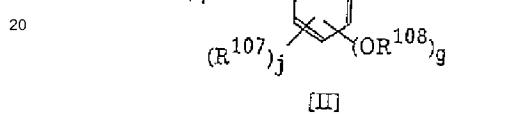
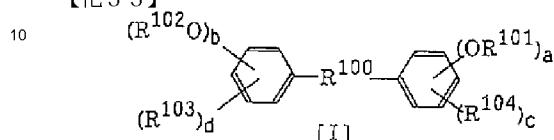
【0090】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0091】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-112

60号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。より具体的には、一般式【I】～【XVI】で表される化合物が挙げられる。

【0092】

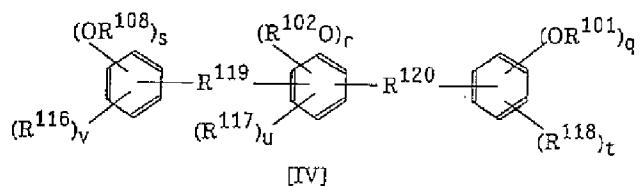
【化33】



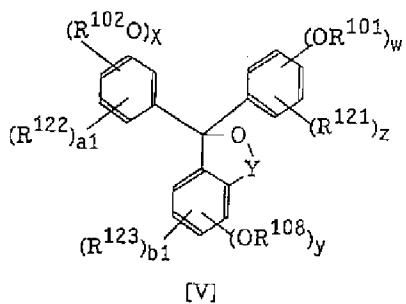
【0093】

【化34】

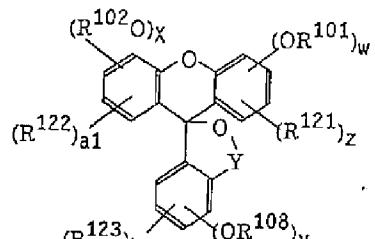
51



52



[V]



[VI]

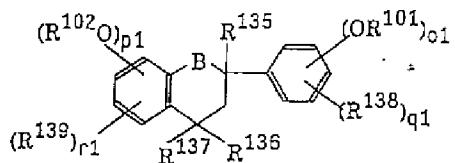
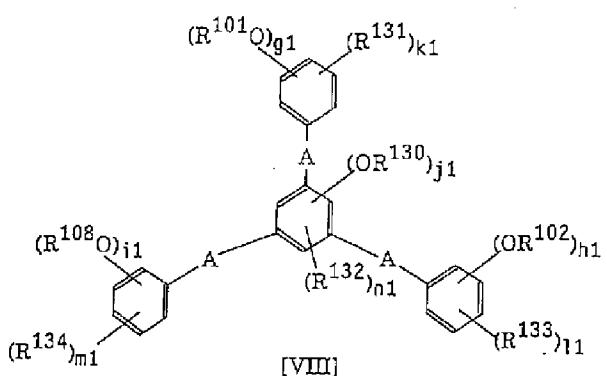
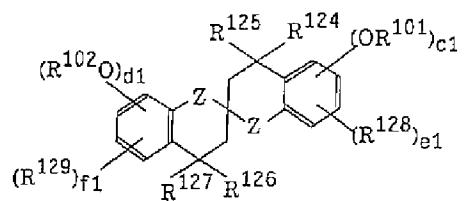
【0094】

【化35】

30

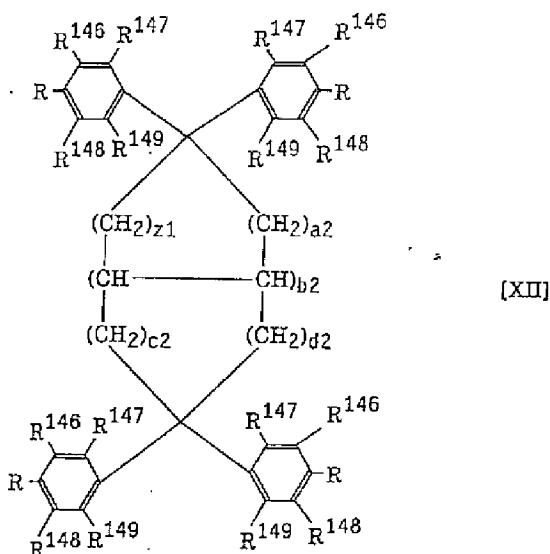
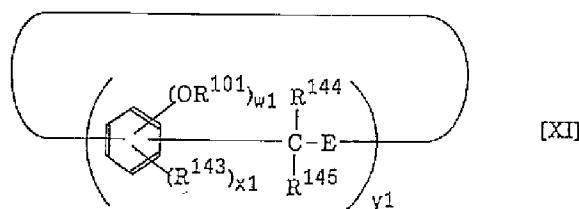
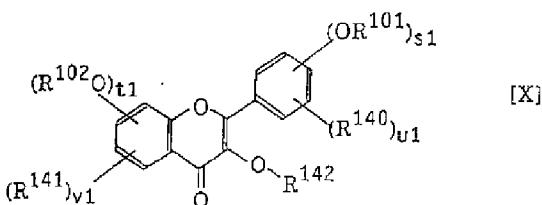
40

50



【0095】

【化36】

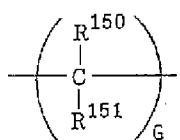


【0096】ここで、
 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なっていても良く、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0097】 R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC(=O)H-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0098】

【化37】



【0099】ここで、 $G = 2 \sim 6$ 但し、 $G = 2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、

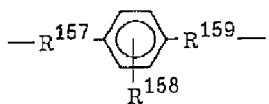
R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なっていても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、
 R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、
 R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基。

40 R^{99} 、 $R^{103} \sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111} \sim R^{118}$ 、 $R^{121} \sim R^{123}$ 、 $R^{128} \sim R^{129}$ 、 $R^{131} \sim R^{134}$ 、 $R^{138} \sim R^{141}$ 及び R^{143} ：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})(R^{155}、R^{156} : H, \text{アルキル基, もしくはアリール基})$

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

50 【0100】

【化38】



【0101】 R¹⁵⁷、R¹⁵⁹：同一でも異なっても良く、単結合、アルキレン基、-O-、-S-、-CO-、もしくはカルボキシル基。

R¹⁵⁸：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1-t-ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってよい。

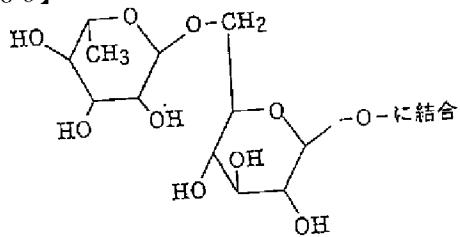
【0102】 R¹¹⁹、R¹²⁰：同一でも異なっても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1～4のアルキル基を指す、R¹²⁴～R¹²⁷：同一でも異なっても良く、水素原子もしくはアルキル基。

R¹³⁵～R¹³⁷：同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、もしくはアシロキシ基。

R¹⁴²：水素原子、-R⁰-COO-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)又は-CO-O-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)、もしくは

【0103】

【化39】



【0104】 R¹⁴⁴、R¹⁴⁵：同一でも異なっても良

く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

R¹⁴⁶～R¹⁴⁹：同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い。

Y：-CO-、もしくは-SO₂-、

Z、B：単結合、もしくは-O-、

A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E：単結合、もしくはオキシメチレン基、

a～z、a1～y1：複数の時、○内の基は同一または異なっていてもよい、

a～q、s、t、v、g1～i1、k1～m1、o1、q1、s1、u1：0もしくは1～5の整数、

20 r、u、w、x、y、z、a1～f1、p1、r1、t1、v1～x1：0もしくは1～4の整数、

j1、n1、z1、a2、b2、c2、d2：0もしくは1～3の整数、

z1、a2、c2、d2のうち少なくとも1つは1以上、

y1：3～8の整数、

(a+b)、(e+f+g)、(k+l+m)、(q+r+s)、(w+x+y)、(c1+d1)、(g1+h1+i1+j1)、(o1+p1)、(s1+t1)≤2、

(j1+n1)≤3、

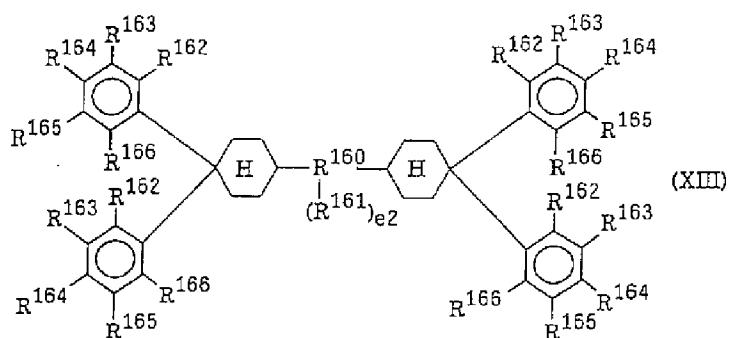
(r+u)、(w+z)、(x+a1)、(y+b1)、(c1+e1)、(d1+f1)、(p1+r1)、(t1+v1)、(x1+w1)≤4、但し一般式[V]の場合は(w+z)、(x+a1)≤5、

30 (a+c)、(b+d)、(e+h)、(f+i)、(g+j)、(k+n)、(l+o)、(m+p)、(q+t)、(s+v)、(g1+k1)、(h1+l1)、(i1+m1)、(o1+q1)、(s1+u1)≤5、

を表す。

【0105】

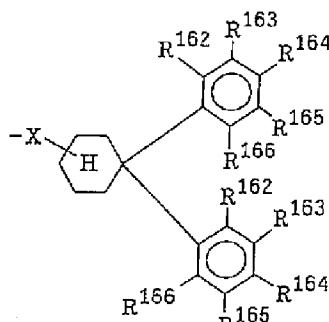
【化40】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-S=O$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



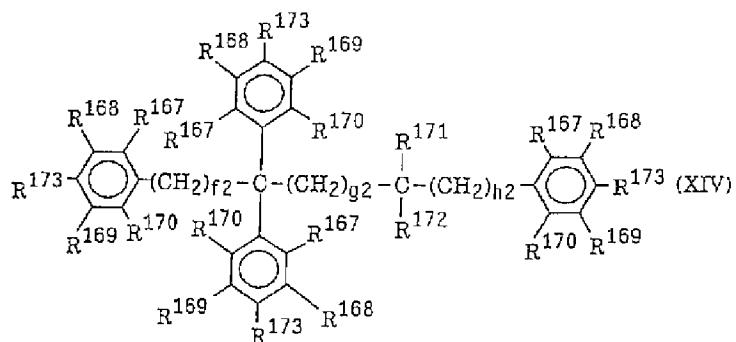
$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

X : 2価の有機基、

e2 : 0もしくは1、を表わす。

【0106】

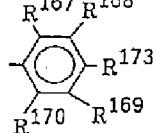
【化41】



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

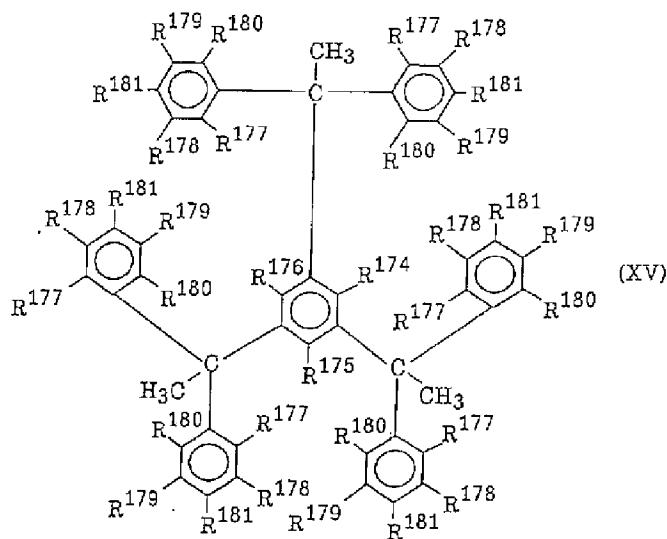
f_2, h_2 : 0もしくは1、

g_2 : 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0107】

【化42】



ここで、

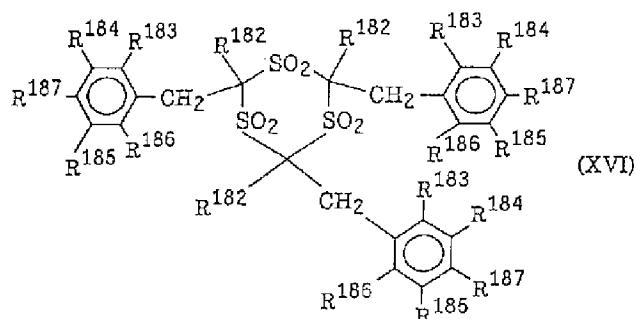
$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である。

を表す。

65

66



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなく
ても良い、

$R^{183} \sim R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル
基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同
一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基も
しくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その
他は水酸基である、

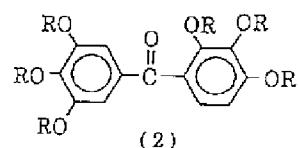
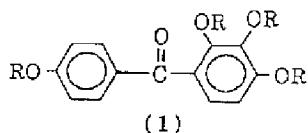
を表す。

【0109】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示
す。

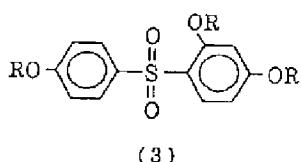
【0110】

【化44】

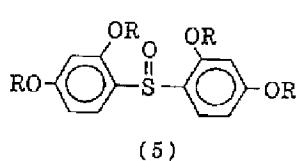
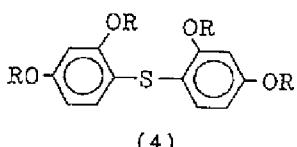
30



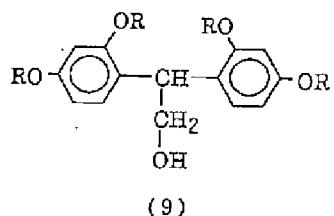
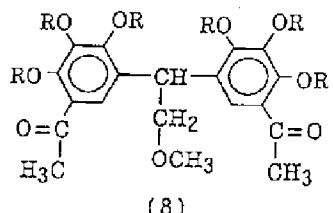
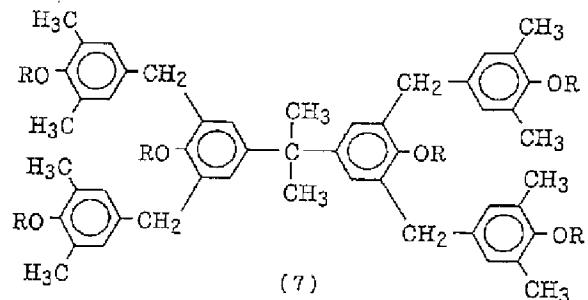
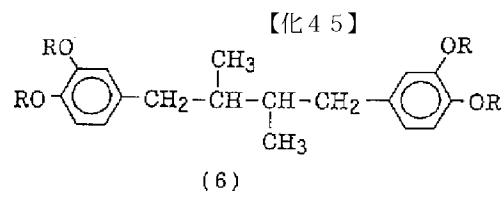
40



50

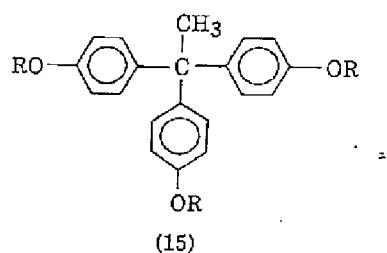
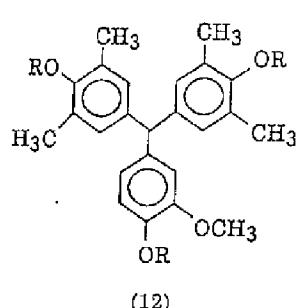
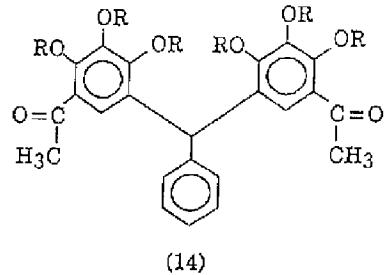
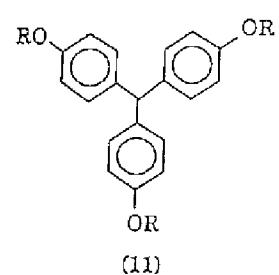
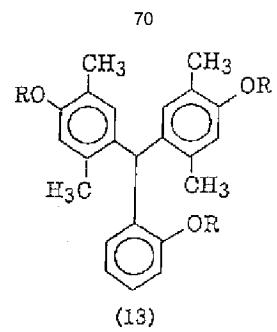
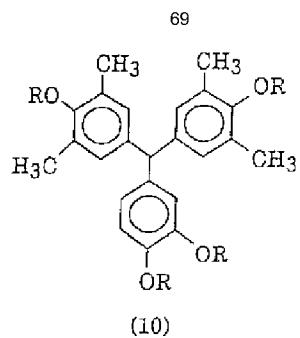


【0111】



【0112】

【化46】



【0113】

【化47】

【0114】

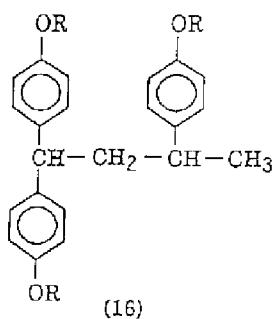
【化48】

30

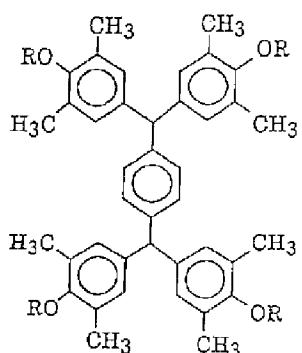
40

50

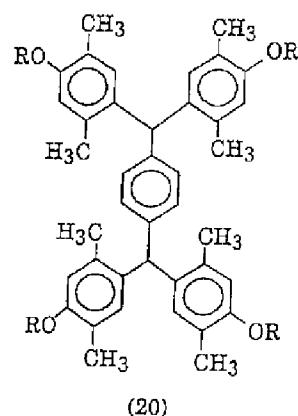
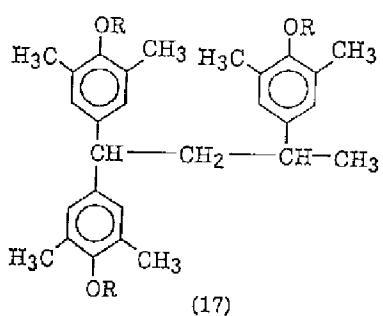
71



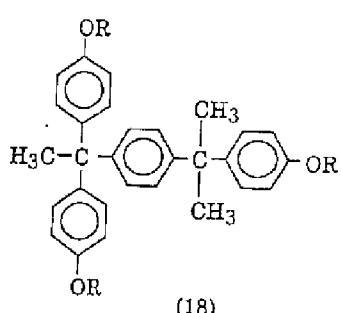
72



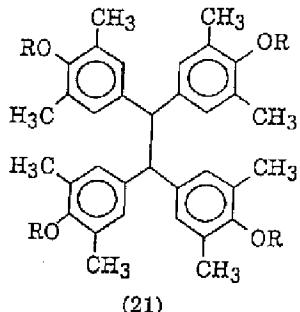
10



20



30



【0115】

【化49】

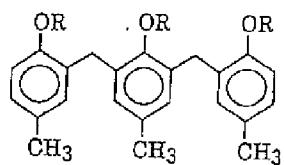
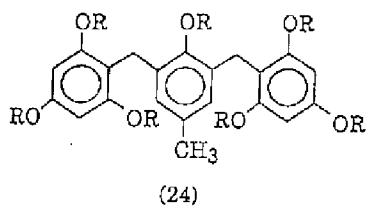
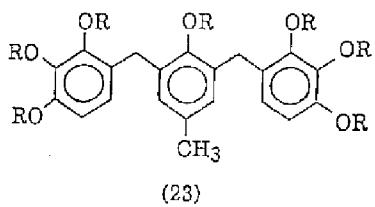
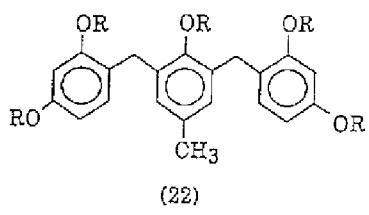
【0116】

【化50】

40

50

73

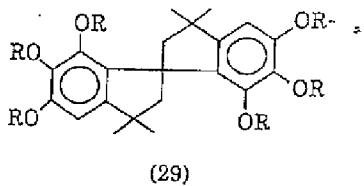
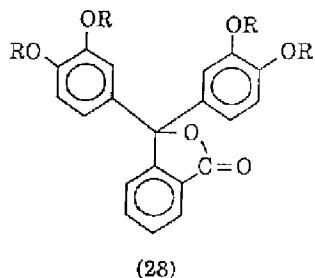
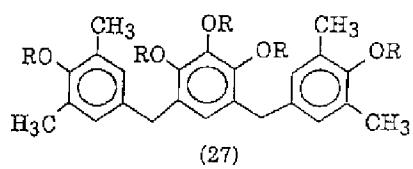
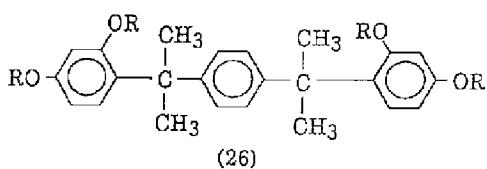


【0117】
【化51】

30

【0118】
【化52】

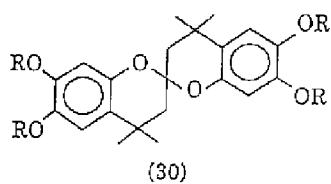
74



40

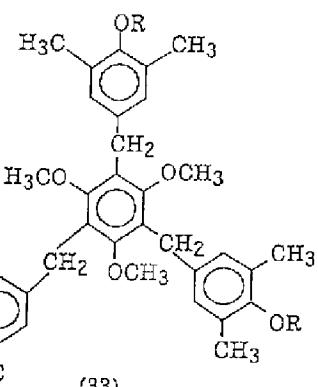
50

75



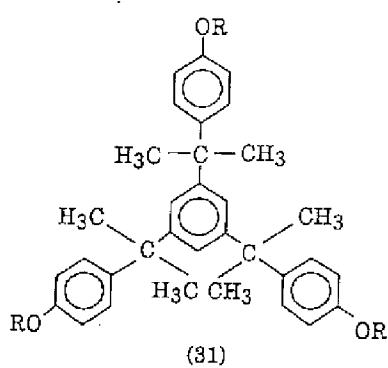
(30)

76



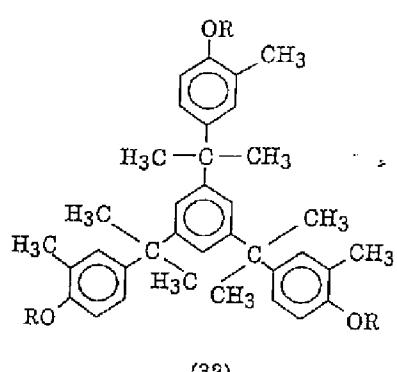
(33)

10



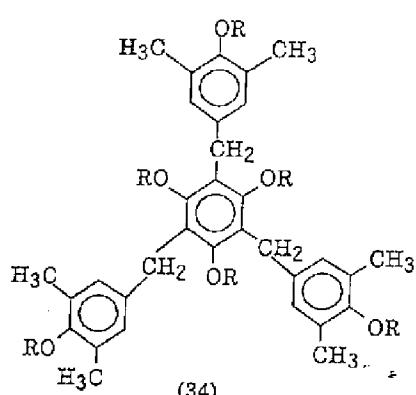
(31)

20

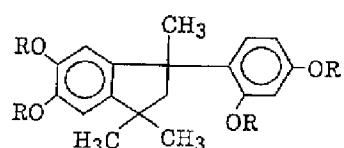


(32)

30



(34)



(35)

【0119】

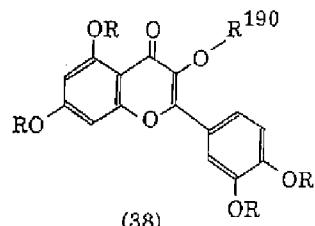
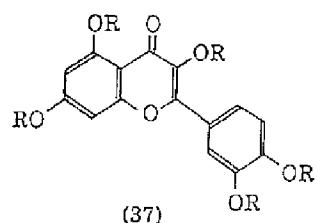
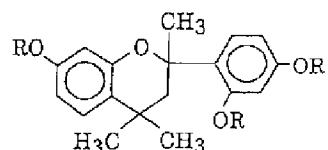
【化53】

【0120】

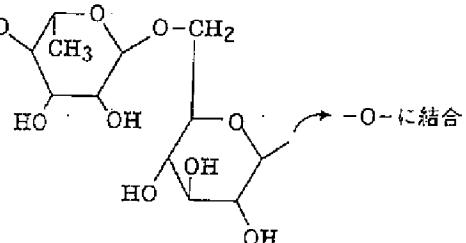
【化54】

40

50



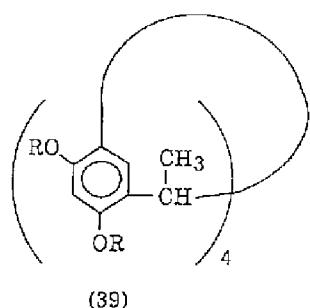
但し、 R^{190} :



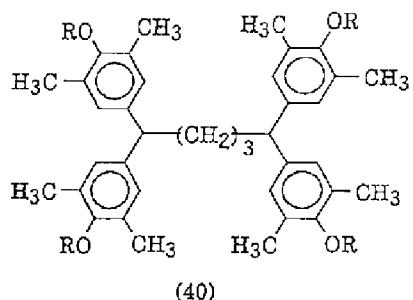
【0121】

【化55】

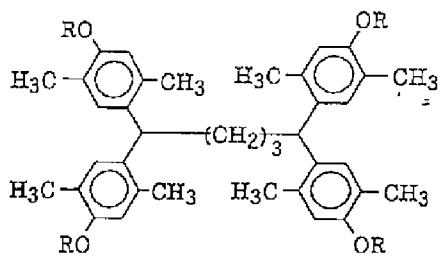
79



10



20



【0122】

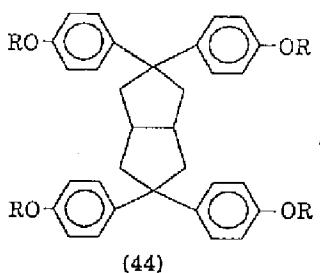
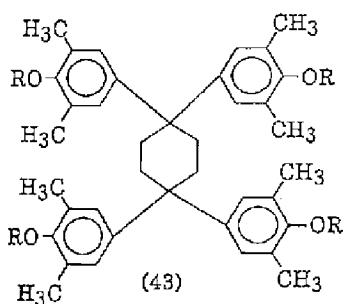
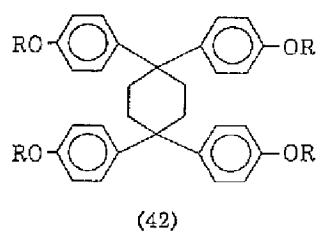
【化56】

30

40

50

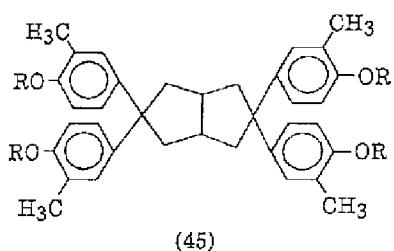
80



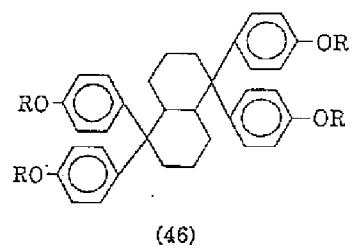
【0123】

【化57】

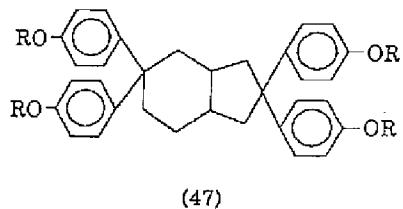
81



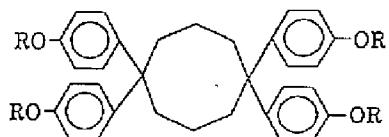
(45)



(46)



(47)

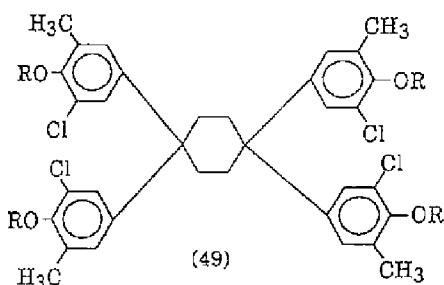


(48)

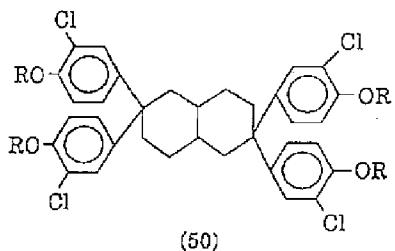
【0124】

【化58】

10

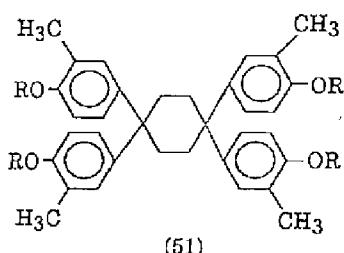


(49)



(50)

20



(51)

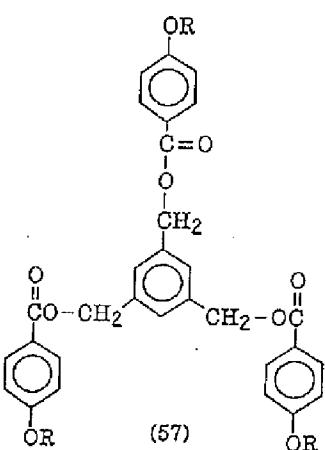
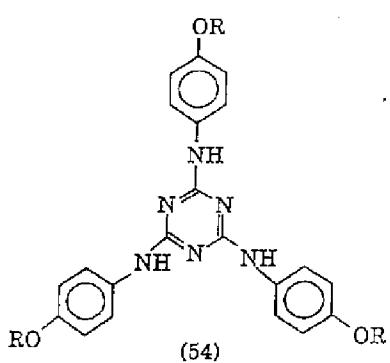
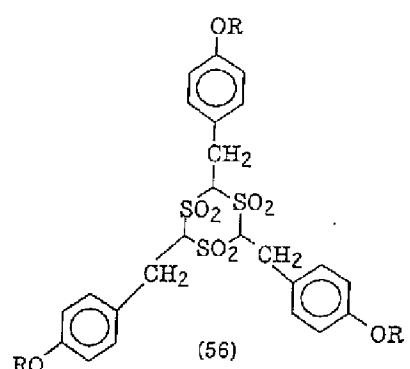
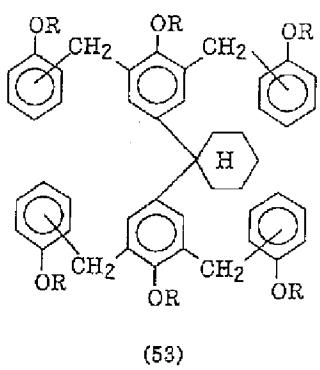
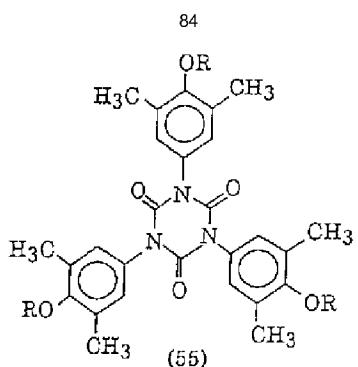
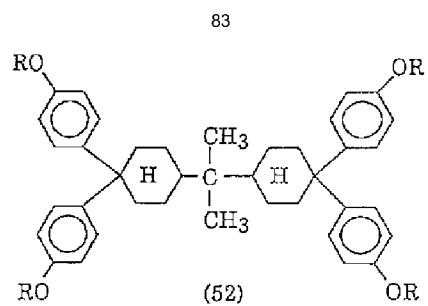
【0125】

【化59】

30

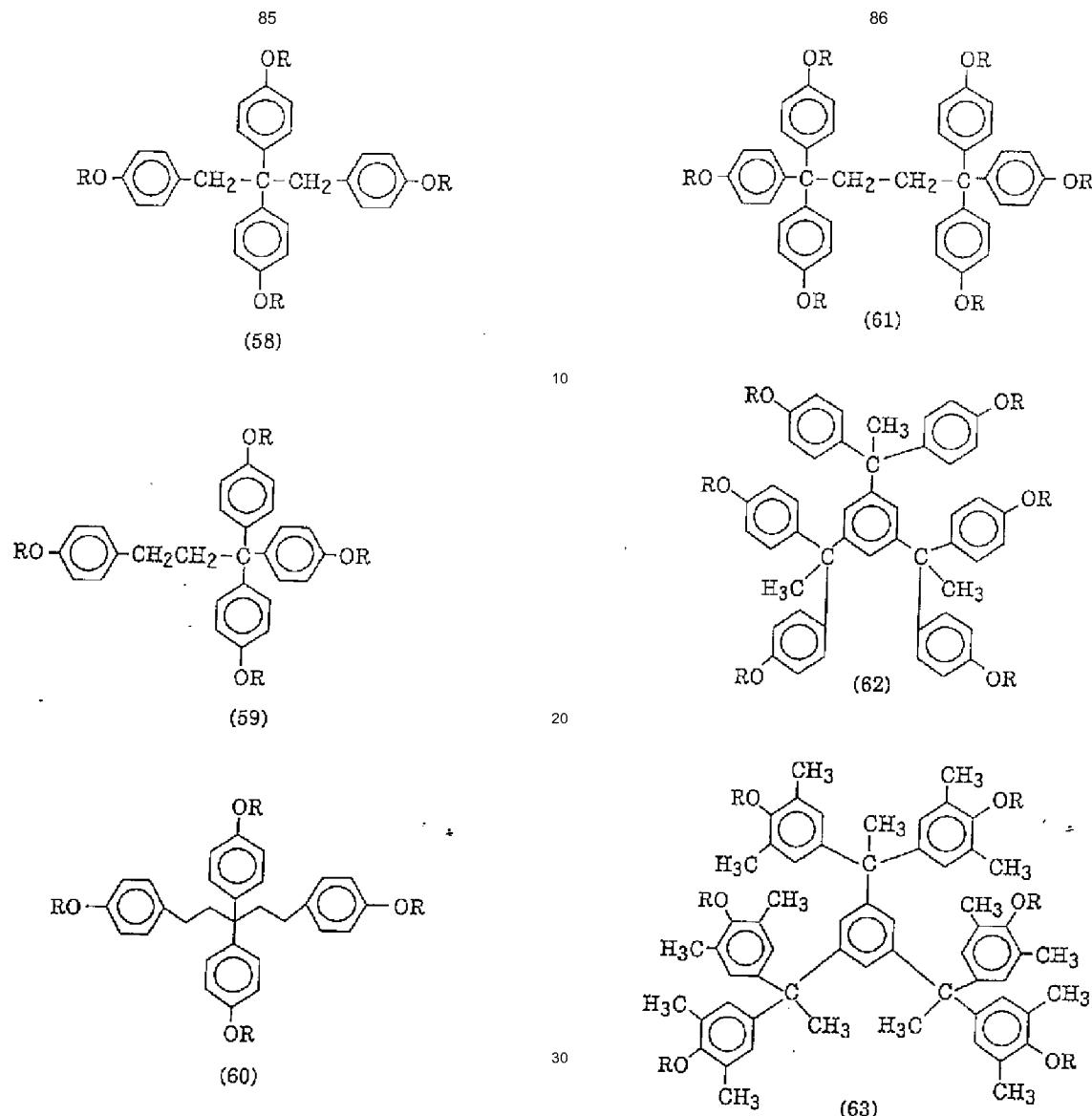
40

50



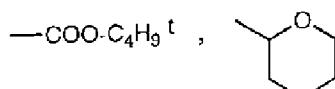
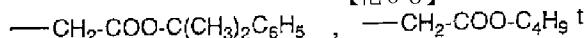
【0126】
【化60】

【0127】
【化61】



【0128】

【化62】



【0131】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。

【0132】本発明において、上記溶解阻止化合物の添加量は、酸分解性基を含む樹脂、光酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合、感光性組成物の全固形分重量の50重量%以下であり、好ましくは40重量%

以下、より好ましくは35重量%以下の範囲である。

【0133】〔VI〕本発明の感光性組成物に使用されるその他の成分

本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させるこ

とができる。

【0134】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0135】このフェノール化合物の好ましい添加量はアルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0136】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、歐州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者にて容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

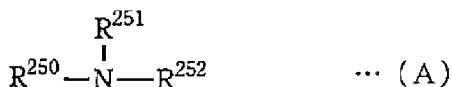
【0137】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセト

ン-ビロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトロール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフオキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルфон、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

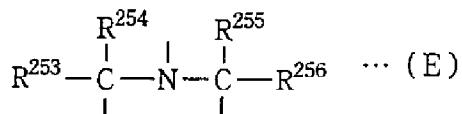
【0138】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0139】

【化64】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{254} と R^{255} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0140】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーザル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい

化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, 1-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モ

ルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0141】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0142】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

【0143】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をiまたはg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0144】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用

する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0145】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップE F 301, E F 303, E F 352（新秋田化成（株）製）、メガファックF 171, F 173（大日本インキ（株）製）、フロラードF C 430, F C 431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードA G 710, サーフロンS-382, S C 101, S C 102, S C 103, S C 104, S C 105, S C 106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーK P 341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0146】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製

造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ペークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0147】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適定量添加して使用することもできる。



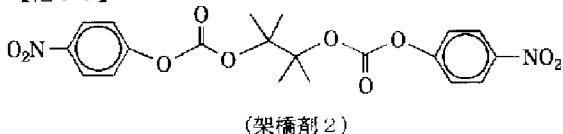
(架橋剤1)

【0150】合成例2（樹脂例-2の合成）

ポリヒドロキシスチレン（日本曹達製VP-5000）
28 gをピリジン200mlに溶解させ、これにジ炭酸-t-ブチル25 g加えた。この溶液を50℃で2時間反応させた後、これに架橋剤（2）を4.2 g加えて室温で60時間反応させた。反応液を濃塩酸120ml／水2Lに注ぎ析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると樹脂例2が得られた。（保護率30%、重量平均分子量38000）

【0151】

【化66】



(架橋剤2)

【0152】合成例3（比較用樹脂1の合成）

ポリヒドロキシスチレン（日本曹達製VP-8000）
20 gをTHF100mlに溶解させた。これにイソブチルビニルエーテル6.7 g、p-トルエンスルホン酸5.4 mgを加え、室温で16時間反応させた。反応液をトリエチルアミン1g／水500mlに注ぐと粉体が析出した。粉体をろ過、水洗、乾燥すると比較用樹脂1が得られた。（保護率35%、重量平均分子量11000）

【0153】

【化67】

【0148】

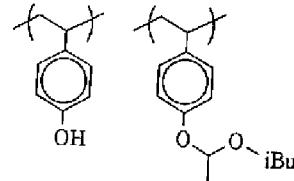
【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

合成例1（樹脂例-1の合成）

ポリヒドロキシスチレン（日本曹達製VP-8000）
20 gをTHF100mlに溶解させた。これにイソブチルビニルエーテル6.7 g、p-トルエンスルホン酸5.4 mgを加え、室温で16時間反応させた。この溶液にトリエチルアミン3.4 g、架橋剤（1）3.2 gを加え室温で70時間反応させた。反応液を水500mlに注ぐと粘稠物が析出した。この粘稠物をアセトン／トルエンに溶解させ、この溶液にヘキサンを加えた。上澄みを取り除いた後ヘキサンを加え、得られた固体をろ過、乾燥すると樹脂例1が得られた。（保護率35%、重量平均分子量26000）

【0149】

【化65】



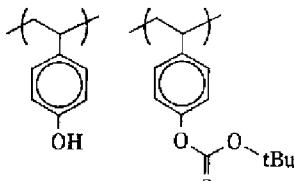
(比較用樹脂1)

【0154】合成例4（比較用樹脂2の合成）

ポリヒドロキシスチレン（日本曹達製VP-5000）
28 gをピリジン200mlに溶解させ、これにジ炭酸-t-ブチル25 g加えた。この溶液を50℃で2時間反応させた。反応液を濃塩酸120ml／水2Lに注ぎ析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると比較用樹脂2が得られた。（保護率30%、重量平均分子量1,1000）

【0155】

【化68】



(比較用樹脂2)

【0156】実施例1～4及び比較例1～4

上記合成例で示した化合物を用いレジストを調製した。
そのときの処方を下記表1に示す。

【0157】
(表1)

	樹脂	酸発生剤	溶解阻止剤	アミン	PGMEA	感度 (mj/cm ²)	解像力 (μm)	未露光部 膜減り(%)
実施例 1	樹脂例 1 1.90g	PAG3-6 0.1g	—	DMAP 0.02g	9.5g	22	0.24	0.2
2	樹脂例 1 1.90g	PAG4-5 0.1g	—	TPI 0.02g	9.5g	25	0.26	0.5
3	樹脂例 2 1.90g	PAG4-7 0.1g	—	DMAP 0.02g	9.5g	28	0.24	0
4	樹脂例 2 1.60g	PAG6-2 0.1g (18) 0.30g	TPI 0.02g	9.5g	30	0.25	0.1	
比較例 1	比較用樹脂 1 1.90g	PAG3-6 0.1g	—	DMAP 0.02g	9.5g	22	0.26	2.5
2	比較用樹脂 1 1.90g	PAG4-5 0.1g	—	TPI 0.02g	9.5g	26	0.27	3.0
3	比較用樹脂 2 1.90g	PAG4-7 0.1g	—	DMAP 0.02g	9.5g	28	0.27	2.4
4	比較用樹脂 2 1.60g	PAG6-2 0.1g (18) 0.30g	TPI 0.02g	9.5g	30	0.26	2.3	

(注) DMAP : 4-*N,N*-ジメチルアミノ) ピリジン

TPI : 2,4,5-トリフェニルイミダゾール

PGMEA : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

未露光部膜減り(%) = [((塗布、乾燥後の膜厚) - (露光、後加熱、現像を行った後の膜厚)) / (塗布、乾燥後の膜厚)] × 100

【0158】表1において使用した化合物のうち、具体例として示した以外のものの略号は表1の注に示した。また溶解阻止剤として使用した化合物は、具体例(18)として示してあるが、その中のRで示した酸分解性基はt-ブチルオキシカウボニルメチル基である。

【感光性組成物の調製と評価】表-1に示す各素材に4-ジメチルアミノピリジンを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.5gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液を、スピンドルコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、90℃120秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.83μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステッパー(NA=0.42)を用いて露光を行った。露光直後にそれぞれ90℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリーンして乾燥した。このようにして得られたシリコ

ンウエハー上のパターンのプロファイル、感度、解像力及び線幅変化を各々下記のように評価し、比較した。その結果も表1に示した。

【0159】〔感度〕感度は0.40μmのマスクパターンを再現する露光量をもって定義した。

〔解像力〕解像力は0.40μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。

〔膜減り〕測定・評価法については表1の備考に記載した。

表1の結果から本発明のポジ型感光性組成物は、比較例1、2に対しPEB後経時させても線幅変化がなく、高感度、高解像力を有し、未露光部のレジスト膜の溶解ロス(膜減り)も少なく、優れた感光性組成物であることがわかる。

【0160】

【発明の効果】3級炭素基を含んだ特定構造の酸分解基でポリマー主鎖が架橋された樹脂を含有する本発明のポジ型感光性組成物により、微細パターンの解像力が高く、未露光部のレジスト膜の溶解ロス(膜減り)が少ない、しかも感度の低下を伴わないレジストが得られる。